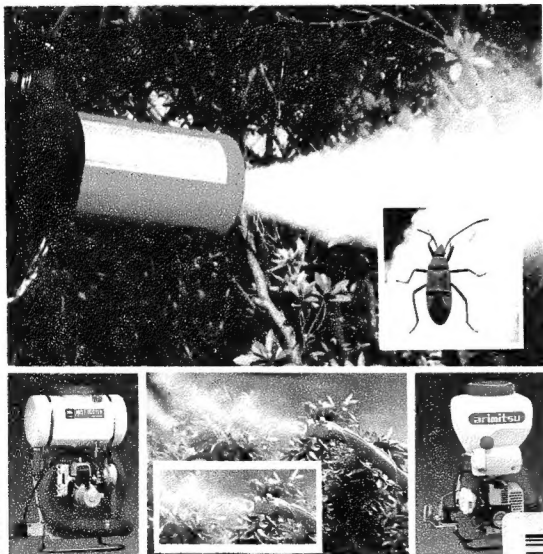


الاتجاهات الحديثة في المبيدات ومكافحة الحشرات

الجزء الأول

« الاقتصاديات – التركيب – السلوك »



تأليف

دكتور / زيدان هندی عبد الحمید / الدكتور / محمد إبراهيم عبد المجید



الدار العربية للنشر والتوزيع



**الاتجاهات الحديثة في المبيدات
ومكافحة الحشرات**

الجزء الأول

« الاقتصاديات — التركيب — السلوك »

الاتجاهات الحديثة في المبيدات ومكافحة الحشرات

الجزء الأول
« الاقتصاديات – التركيب – السلوك »

تأليف

الدكتور / زيدان هندی عبد الحمید الدكتور / محمد إبراهيم عبد المجید
أستاذ كیمياء المبيدات – كلية الزراعة أستاذ المبيدات ومكافحة الآفات – كلية الزراعة
جامعة عين شمس جامعة عين شمس



الدار العربية للنشر والتوزيع

• حقوق النشر

الاتجاهات الحديثة فى الميادات
ومكافحة الحشرات
الجزء الأول
« الاقتصاديات — التركيب — السلوك »

الطبعة الأولى

ISBN 977 - 1475 - 27 - 4

جميع حقوق التأليف والطبع والنشر محفوظة

للمدار العربية للنشر والتوزيع

١٧ ش نادى الصيد بالدقي — القاهرة

ت : ٧١٨٠٠٦ — ٨٣٧١٩٦

لا يجوز نشر أى جزء من الكتاب ، أو اختزان مادته بطريقة الاسترجاع ، أو نقله على أى وجه ، أو بأى طريقة هواء أكانت إلكترونية ، أم ميكانيكية ، أم بالتصوير ، أم بالتسجيل ، أم بخلاف ذلك إلا بموافقة الناشر على هذا كتابة ، ومقدماتاً .

مقدمة الناشر

١ يتزايد الاهتمام باللغة العربية في بلادنا يوماً بعد يوم ، ولاشك أنه في الغد القريب ستستعيد اللغة العربية هيبتها التي طالما امتنت وأذلت من أبنائها وغير أبنائها ، ولا ريب في أن إذلال لغة أمة من الأمم هو إذلال ثقافتها وفكرها للأمة نفسها ، الأمر الذي يتطلب تضام جهود أبناء الأمة رجالاً ونساءً ، طلاباً وطلبات ، علماء ومتقنين ، مفكرين وسياسيين في سبيل جعل لغة العروبة تحتل مكانتها اللائقة التي اعترف المجتمع الدولي بها لغة عمل في منظمة الأمم المتحدة ومؤسساتها في أنحاء العالم ؛ لأنها لغة أمة ذات حضارة عريقة استوعبت — فيما مضى — علوم الأمم الأخرى ، وصهرتها في بوتقتها اللغوية والفكرية ؛ فكانت لغة العلوم والآداب ، ولغة الفكر والكتابة والمخاطبة .

إن الفضل في التقدم العلمي الذي تنعم به دول أوروبا اليوم يرجع في واقعه إلى الصحة العلمية في الترجمة التي عاشتها في القرون الوسطى . فقد كان المرجع الوحيد للعلوم الطبية والعلمية والاجتماعية هو الكتب المترجمة عن العربية لابن سينا وابن الهيثم والفارابي وابن خلدون وغيرهم من عمالقة العرب . ولم ينكر الأوروبيون ذلك ، بل يسجل تاريخهم ما ترجموه عن حضارة الفارعة والعرب والإغريق ، وهذا يشهد بأن اللغة العربية كانت مطوعة للعلم والتدريس والتأليف ، وأنها قادرة على التعبير عن متطلبات الحياة وما يستجد من علوم ، وأن غيرها ليس بأدق منها ، ولا أقدر على التعبير . ولكن ما أصاب الأمة من مصائب وجودها بدأ مع عصر الاستعمار التركي ، ثم البريطاني والفرنسي ، عاق اللغة من النمو والتطور ، وأبعدوها عن العلم والحضارة ، ولكن عندما أحس العرب بأن حياتهم لا بد من أن تتغير ، وأن جهودهم لا بد أن تدب فيه الحياة ، اندفع الرواد من اللغويين والأدباء والعلماء في إنماء اللغة وتطويرها ، حتى أن مدرسة قصر العيني في القاهرة ، والجامعة الأمريكية في بيروت درستنا الطب بالعربية أول إنشائها . ولو تصفحنا الكتب التي ألفت أو تُرجمت يوم كان الطب يدرس فيها باللغة العربية لوجدناها كتباً ممتازة لا تقل جودة عن أمثالها من كتب الغرب في ذلك الحين ، سواء في الطب ، أو حسن التعبير ، أو براعة الإيضاح ، ولكن هذين المعهدين تنكرا للغة العربية فيما بعد ، وسادت لغة المستعمر ، وفرضت على أبناء الأمة فرضاً ، إذ رأى الأجنبي أن في خنق اللغة مجالاً لعلفة تقدم الأمة العربية . وبالرغم من المقاومة العنيفة التي قابلها ، إلا أنه كان بين المواطنين صنائع سيقوا الأجنبي فيما يتطلع إليه ، فتفننوا في أساليب التملق له اكتساباً لمرضاته ، ورجال تأثروا بمحاملات المستعمر الظالمة ، يشككون في قدرة اللغة العربية على استيعاب الحضارة الجديدة ، وغاب عنهم ما قاله الحاكم الفرنسي لجيشه الزاحف إلى الجزائر : « علموا لغتنا وانثروها حتى تحكم الجزائر ، فإذا حكمت لغتنا الجزائر ، فقد حكمتها حقيقة . »

فهل لي أن أوجه نداءً إلى جميع حكومات الدول العربية بأن تبادر — في أسرع وقت ممكن — إلى اتخاذ التدابير ، والوسائل الكفيلة باستعمال اللغة العربية لغة تدريس في جميع مراحل التعليم العام ، والمهني ، والجامعي ، مع العناية الكافية باللغات الأجنبية في مختلف مراحل التعليم لتكون وسيلة الاطلاع على تطور العلم والثقافة والانفتاح على العالم . وكلنا ثقة من إيمان العلماء والأساتذة بالعريب ، نظراً لأن استعمال اللغة القومية في التدريس يسر على الطالب سرعة الفهم دون عائق لغوي ، وبذلك تزداد حصيلته الدراسية ، ويُرتفع بمستواه العلمي ، وذلك يعتبر تأصيلًا للفكر العلمي في البلاد ، ونمكينًا للغة القومية من الازدهار والقيام بدورها في التعبير عن حاجات المجتمع ، وألفاظ ومصطلحات الحضارة والعلوم .

ولا يغيب عن حكومتنا العربية أن حركة التعريب تسير متباطئة ، أو تكاد تتوقف ، بل تُحارب أحياناً ممن يشغلون بعض الوظائف القيادية في سلك التعليم والجامعات ، ممن ترك الاستعمار في نفوسهم عقداً وأمراساً ، رغم أنهم يعلمون أن جامعات إسرائيل قد ترجمت العلوم إلى اللغة العربية ، وعدد من يتخاطب بها في العالم لا يزيد على خمسة عشر مليوناً يهودياً ، كما أنه من خلال زياراتي لبعض الدول ، وإطلاعي وجدت كل أمة من الأمم تدرس بلغتها القومية مختلف فروع العلوم والآداب والتقنية ، كالإيبان ، وإسبانيا ، ودول أمريكا اللاتينية ، ولم تشكل أمة من هذه الأمم في قدرة لغتها على تغطية العلوم الحديثة ، فهل أمة العرب أقل شأنًا من غيرها !!

وأخيراً .. وتشبهاً مع أهداف الدار العربية للنشر والتوزيع ، وتحقيقاً لأغراضها في تدعيم الإنتاج العلمي ، وتشجيع العلماء والباحثين في إعادة مناهج التفكير العلمي وطرائقه إلى رحاب لغتنا الشريفة ، تقوم الدار بنشر هذا الكتاب المتميز الذي يعتبر واحداً من ضمن ما نشرته - وستقوم بنشره - الدار من الكتب العربية التي قام بتأليفها نخبة ممتازة من أساتذة الجامعات المصرية والعربية المختلفة .

وبهذا ... ننفذ عهداً قطعناه على المصطفى فنمّا فيما أردناه من خدمة لغة الوحي ، وفيما أَرادَهُ اللهُ تعالى لنا من جهاد فيها .

وقد صدق الله العظيم حيناً قال في كتابه الكريم ﴿ وَقُلْ اغْمضُوا قَسْرَىِ اللهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ ، وَسُردُونَ إِلَى عَالِمِ الْعِيبِ وَالشَّهَادَةِ قَيْشَكُمْ بِمَا كُنْتُمْ تَعْمَلُونَ ﴾ .

محمد درباله

الدار العربية للنشر والتوزيع

مقدمة

تشرف بأن نقدم لقراءتنا الأجزاء الجزء الأول من هذا الكتاب ، وخاصة للطلاب الدارسين ، والزملاء العاملين في مجال مكافحة الآفات ، والذين يقومون بدور حيوي في سبيل تحقيق برامج الأمن الغذائي للسكان ، والحفاظ على الصحة العامة . ونظراً لتلك الزيادة الهائلة في تعداد السكان ، والتي بلغت وفقاً لتقرير صندوق الأمم المتحدة للسكان ، في يوليو ١٩٨٧م حوالي خمسة مليارات نسمة ... أصبحت عملية إنتاج الغذاء الكافي لهذا العدد السكاني الضخم أمراً ضرورياً للغاية . ومن ثم .. أصبحت مشاركة الآفات لغذاء الانسان من أكثر المشاكل تعقيداً ، إذ بلغ الفقد في المحاصيل نتيجة الاصابة بالحشرات ، والأمراض ، والحشائش حوالي ٣٥٪ من إنتاج المحاصيل .

وقد قصدنا أن يكون الكتاب محاولة جادة لتشخيص وإلقاء الضوء على ماهية مييدات الآفات من حيث اقتصاديات استخدام المبيدات ، والقواعد المنظمة لتسجيل وتداول المبيدات ، وأساليب تحليل ، وتقييم ، وتجهيز ، وتطبيق المبيدات ، مسترشدين في ذلك بالتطور التاريخي لصناعة المبيدات ، ومكافحة المبيدات بالوسائل الكيميائية ، وغير الكيميائية .

لقد قال الله سبحانه وتعالى في تنزيله العزيز :

﴿ فَأَرْسَلْنَا عَلَيْهِمُ الطُّوفَانَ وَالْجَرَادَ وَالْقُمَّلَ وَالضَّفَادِعَ وَالدَّمَ آيَاتٍ مُفَصَّلَاتٍ ، فَاسْتَكْبَرُوا وَكَانُوا قَوْمًا مُجْرِمِينَ ﴾

(الآية ١٣٣ / سورة الأعراف)

ولايحى ذلك بطبيعة الحال أن العلاقة بين الحشرات والانسان سيئة على طول الخط ؛ لما تسببه الحشرات من أضرار صحية بالانسان ، وحيواناته المستأنسة ، وزراعاته التي تتوقف عليها حياته ورفاهيته . فعلى الجانب الآخر .. يوجد العديد من الحشرات النافعة ، مثل : عسل النحل ، والذي يقوم بإسهام ضخم في عمليتي التلقيح : الذاتي والخلطي لأزهار المحاصيل المختلفة ، وأشجار الفاكهة ، فضلاً عن إخراج العسل ، والذي أثبتت الدراسات العلمية - يوماً بعد يوم - أهميته البالغة في شفاء العديد من الأمراض ، والعلل التي لاتقيد معها الأدوية المختلفة . وقد ورد ذلك في قوله تعالى :

﴿ وَأَوْحَىٰ رَبُّكَ إِلَى النَّحْلِ أَنِ اتَّخِذْ مِنَ الْجِبَالِ بُيُوتًا ، وَمِنَ الشَّجَرِ ، وَمِمَّا يَعْرِشُونَ . ثُمَّ كُلْ مِنْ كُلِّ الثَّمَرَاتِ ، فَاسْلُكْ سَبِيلَ رَبِّكَ . ذَلِكَ يُخْرِجُ مِنْ بُطُونِهَا شَرَابٌ مُخْتَلِفٌ أَلْوَانُهُ ، فِيهِ شِفَاءٌ لِلنَّاسِ . إِنَّ فِي ذَلِكَ لَآيَةً لِّقَوْمٍ يَعْلَمُونَ ﴾

(الآيات ٦٨ ، ٦٩ / سورة النحل)

لعل البعض يؤمن بسهولة قتل الحشرات باستخدام السموم ، وإن كان هذا يحدث أحياناً ، إلا أن هذه الكائنات مزودة بالعديد من وسائل الحماية المتطورة ، علاوة على قدرتها الفائقة على تحمل فعل السموم بعد تكرار التعرض لها ، ولعل التحدى القائم بين الانسان والحشرات خير شاهد على ذلك .

وانطلاقاً من التزامنا بتحديث الموضوعات التى يتضمنها هذا الجزء ، آثرنا أن نضيف للكتاب أحدث قائمة مصطلحات ظهرت - حتى الآن - فى مجال مييدات الآفات ، وذلك لتحقيق أقصى فائدة ممكنة .

نرجو أن تكون لهذه الاضافة أثرها فى إلقاء الضوء على الأسلوب الأمثل للدراسة اقتصاديات ، وسلوك ، وتركيب الحشرات والمبيدات بما يحقق الفائدة المرجوة منه .

والله ولى التوفيق ،

المؤلفان

الاهداء

إلى
أفراد أسرتنا الكرام
أساتذتنا الأجلاء
زملائنا الأوفياء
طلابنا الأعزاء
ذلك القيس من العلم الذى نرجو أن
يرسم أبعاداً جديدة لآفات مستقبل فكرى مشوق

المؤلفان

المحتويات

القسم الأول

اقتصاديات - تسجيل - تحليل - تقييم - تجهيز وتطبيق المبيدات

الفصل الأول : إقتصاديات وتكنولوجيا واعتبارات استخدام المبيدات في مكافحة الآفات .

- أولاً : مقدمة عن مكافحة الآفات . ١٩
ثانياً : أهمية استخدام المبيدات في مكافحة الآفات ٢٣
ثالثاً : تطور تكنولوجيا استخدام المبيدات ٢٧
رابعاً : خطورة الاستئثار في صناعة المبيدات ٣١
خامساً : الاعتبارات الواجب مراعاتها لاتخاذ قرار استخدام المبيدات ٣٨
سادساً : تاريخ استخدام المبيدات في مصر ٤٦

الفصل الثاني : القواعد المنظمة لتسجيل وتداول المبيدات

- أولاً : مقدمة ٥٧
ثانياً : بعض المسميات الخاصة بتسجيل المبيدات ٥٨
ثالثاً : البيانات المطلوبة لتسجيل المبيد ٦٤
رابعاً : التعليمات الخاصة بالاستخدام .. ٨٠
خامساً : قانون تداول المبيدات المصري ٨٤

الفصل الثالث : أساسيات تحليل وتقدير مستحضرات ومخلفات المبيدات

- أولاً : مقدمة ٩٥
ثانياً : أسس تحليل مستحضرات المبيدات ٩٦
ثالثاً : أسس تقدير مخلفات المبيدات ١٠٣
رابعاً : المشاكل المتعلقة بتقدير مخلفات الثابتة ١١٤
خامساً : الاعتبارات الواجب مراعاتها قبل أخذ العينة ١١٧
سادساً : الاعتبارات الواجب مراعاتها عند أخذ العينات ١٢٢

سابعاً : تجهيز العينات ١٢٥

الفصل الرابع : أهمية مستحضرات المبيدات في مكافحة الآفات

أولاً : مقدمة ١٣٧

ثانياً : بعض المعلومات والمصطلحات الأساسية في مجال مستحضرات المبيدات ١٤٠

ثالثاً : الخواص المحددة لكفاءة المستحضرات ١٤٥

الفصل الخامس : طرق استخدام مبيدات الآفات كعامل محدد لنجاح مكافحة الكيمائية

أولاً : مقدمة ١٦٧

ثانياً : طرق استخدام المبيدات ١٦٨

الفصل السادس : بعض جوانب الرش الجوي ووسائل إحكام ومتابعة التطبيق .

أولاً : مقدمة ١٩١

ثانياً : اقتصاديات ومتطلبات الرش الجوي ١٩٣

ثالثاً : طبيعة الرش ١٩٧

رابعاً : الخواص الطبيعية لمخلفات الرش بال ULV على الأهداف الحيوية ٢١٠

خامساً : التعليمات التنفيذية للرش بالطائرات في مصر ٢١١

القسم الثاني

التخصص والعلاقة بين التركيب الكيميائي والفاعلية

الفصل الأول : الأهمية الاستراتيجية لتخليق وتوفير مبيدات كيميائية متخصصة

أولاً : مقدمة ٢٢٣

ثانياً : أساسيات الفعل التخصص للمبيدات الحشرية ٢٢٩

الفصل الثاني : العلاقة بين التركيب الكيميائي للمبيدات والتأثير البيولوجي ضد الآفات

أولاً : مقدمة ٢٤٥

ثانياً : النشاط والفاعلية الكيميائية ٢٥٨

ثالثاً : العلاقة بين التركيب الكيميائي والفاعلية البيولوجية ٢٦٢

القسم الثالث المجموعات الكيميائية المختلفة لمبيدات الآفات

الفصل الأول : أهم مجموعات المبيدات الحشرية

أولاً : مقدمة	٢٨١
ثانياً : بعض استنتاجات عن العلاقة بين التركيب والفاعلية	٢٨٤
ثالثاً : المبيدات غير العضوية	٢٨٧

الفصل الثاني : المركبات ذات الأثر الطبيعي

أولاً : المواد الكيميائية الموجودة طبيعياً في النباتات	٢٩٧
ثانياً : المبيدات الحشرية من أصل نباتي	٣٠٢

الفصل الثالث : مركبات الكلور العضوية

أولاً : الـ (د. د. ت) ومشتقاته	٣١١
ثانياً : سادس كلوريد البنزين ، واللددين	٣١٨
ثالثاً : المركبات الحلقية الكلورينية (السيكلوداين)	٣١٩

الفصل الرابع : المبيدات الفوسفورية العضوية

أولاً : مقدمة ونظرة تاريخية	٣٢٥
ثانياً : الأهمية الحيوية للفوسفور ، والخواص المميزة للمبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية	٣٢٨

الفصل الخامس : مبيدات الكاربامات

أولاً : مقدمة	٣٣٩
ثانياً : تمثيل الكاربامات	٣٤٤
ثالثاً : تنشيط الكاربامات	٣٤٦

الفصل السادس : البيرثرينات المخلفة

أولاً : بعض الصفات الأساسية للبيرثرينات الطبيعية والمخلفة	٣٥١
ثانياً : أهمية البيرثرينات المخلفة في مكافحة الآفات	٣٥٢
ثالثاً : التطور التاريخي للبيرثرينات المصنعة	٣٥٣

٣٥٤	رابعاً : تركيب البيرثرينات المخلفة
٣٦٢	خامساً : أساس تقييم كفاءة البيرثرينات المخلفة ومكونات الإسترات
٣٦٥	سادساً : التحليل المقارن للبيرثرينات المخلفة الحديثة
٣٧٨	سابعاً : الانهيار الضوئي للبيرثرينات المخلفة
٣٨٣	ثامناً : تقنيات التفاعلات الضوئية للبيرثرينات
٣٨٤	تاسعاً : موقف تداول المركبات بين الشركات

القسم الرابع

سمية المبيدات على الحشرات والإنسان

الفصل الأول : أهم العوائق التي تعترض دخول المبيدات داخل جسم الحشرات

٣٩٣	أولاً : نبذة تاريخية ، وأهم المجموعات الرئيسية
٣٩٨	ثانياً : حساسية الحشرات لدخول السموم

الفصل الثاني : بعض المعلومات الأساسية المتعلقة بسمية المبيدات على الحشرات والتدييات

٤١٧	أولاً : مجالات علم دراسة السموم
٤١٨	ثانياً : الفعل الدوائي والسمام لبعض السموم الهامة
٤١٩	ثالثاً : الفعل المتخصص للمبيدات الحشرية
٤٢١	رابعاً : أعراض التسمم بالمبيدات الحشرية
٤٢٤	خامساً : كيفية إحداث القتل
٤٢٥	سادساً : تتابع حدوث التسمم حتى الموت
٤٢٧	سابعاً : المعلومات الكيميائية الواجب معرفتها ووضعها في الاعتبار
٤٢٩	ثامناً : ميكانيكية إحداث الأثر السام

الفصل الثالث : فارماكولوجيا الأعصاب في الحشرات

٤٣٣	أولاً : التوصيل العصبي
٤٣٩	ثانياً : النقل الانصالي
٤٤٣	ثالثاً : أنواع الاستريزات
٤٤٥	رابعاً : أثر المبيدات الحشرية على التنظيم الحيوية في العصب

الفصل الرابع : طرق التأثير والسمية النوعية للمبيدات

أولاً : مجموعات المبيدات الحشرية غير العضوية	٤٤٩
ثانياً : المبيدات الحشرية العضوية من الأصل النباتي	٤٥٥
ثالثاً : المبيدات الكلورينية	٤٦٥
رابعاً : المبيدات الفوسفورية العضوية	٤٧٣
خامساً : مبيدات الكاربامات	٤٨٣

الفصل الخامس : التأثير السمي العصبي المتأخر لبعض المبيدات الفوسفورية العضوية

أولاً : مقدمة	٤٨٩
ثانياً : العوامل التي تؤخذ في الاعتبار عند دراسة التأثير السمي العصبي المتأخر في الحيوان	٤٩٢
ثالثاً : هستولوجيا التأثير السمي العصبي المتأخر في الدجاج	٤٩٤
رابعاً : العلاقة بين التركيب الكيميائي والتأثير السام المتأخر	٤٩٥
خامساً : تقنيات الفعل العصبي السام للمبيدات الفوسفورية العضوية	٥٠٠
سادساً : التأثير السمي العصبي للمركبات الفوسفورية العضوية في الإنسان	٥٠٣

الفصل السادس : التأثيرات الطفرية لمبيدات الآفات

الفصل السابع : الاحياطات الوقائية من خطر التسمم بالمبيدات

أولاً : بالنسبة للإنسان	٥١٧
ثانياً : بالنسبة للحيوان	٥١٩

الفصل الثامن : تمثيل مبيدات الآفات

أولاً : مقدمة	٥٢٣
ثانياً : أهم طرق تمثيل مبيدات الآفات	٥٢٧
— المراجع	٥٤٣
— قائمة المصطلحات	٥٥١

القسم الأول

اقتصاديات — تسجيل — تحليل — تقييم — تجهيز

وتطبيق المبيدات

الفصل الأول : اقتصاديات وتكنولوجيا واعتبارات استخدام المبيدات في مكافحة الآفات .

الفصل الثاني : القواعد المنظمة لتسجيل وتداول المبيدات .

الفصل الثالث : أساسيات تحليل وتقدير مستحضرات ومخلفات المبيدات .

الفصل الرابع : الدور الهام الذى تلعبه مستحضرات المبيدات في مكافحة الآفات .

الفصل الخامس : طرق استخدام مبيدات الآفات كعامل محدد لنجاح المكافحة الكيميائية .

الفصل السادس : بعض جوانب الرش الجوى ، ووسائل إحكام ومتابعة التطبيق .

الفصل الأول

اقتصاديات وتكنولوجيا واعتبارات استخدام المبيدات
في مكافحة الآفات

- أولاً : مقدمة عن مكافحة الآفات .
- ثانياً : أهمية استخدام المبيدات في مكافحة الآفات .
- ثالثاً : تطور تكنولوجيا استخدام المبيدات .
- رابعاً : خطورة الاستثمار في صناعة المبيدات .
- خامساً : الاعتبارات الواجب مراعاتها لاتخاذ قرار استخدام المبيدات .
- سادساً : تاريخ استخدام المبيدات في مصر .

الفصل الأول

اقتصاديات وتكنولوجيا واعتبارات استخدام المبيدات في مكافحة الآفات

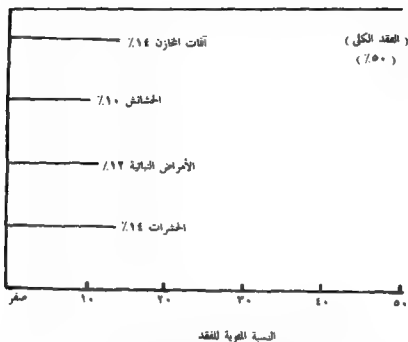
أولاً : مقدمة عن مكافحة الآفات

١ — تعريف الآفة والضرر

عرّف Conway عام ١٩٦٨ الآفة Pest بأنها عبارة عن كائن حي يسبب أضراراً للإنسان وممتلكاته . وتسبب هذه الأضرار نقصاً في قيمة وكمية مصادر ومقومات حياة الإنسان الهامة نتيجة للتأثير على إنتاجية ونوعية المحاصيل المختلفة والمواد الغذائية والألياف ، وذلك من خلال نقل مسببات الأمراض ، أو إحداث خلل في النظام البيئي . وتشمل الآفات مدى واسعاً من الكائنات الحية ، فهي تضم الحشرات Insects ، والحلم Mites ، والقراد Ticks ، والنيماطودا Nematodes ، والفطريات Fungi ، والبكتريا Bacteria ، والفيروسات Viruses ، والحشائش Weeds ، والقوارض Rodents والطيور Birds ، والرخويات Molluscs ، والقشريات Crustaceans وغيرها . كذلك تضم الآفات بعض الحيوانات الندية ، مثل القيوط (ذئب شمال أمريكي) Coyote ، والآيل (حيوان مجتر من ذوى الظلف) Deer . ويتوقف تصنيف الكائن الحي تحت قسم الآفات على مستوى إحداثه للضرر ، فقد لا يبدو الكائن الحي في صورة آفة تحت ظروف المعيشة المناسبة ، ولكنه يتحول إلى آفة عندما يواجهه الإنسان ويستخدم الصراع بينهما ؛ ومن ثم يحتل التوازن . وقد ظهرت الآفات على وجه الأرض قبل الإنسان بملايين السنين . وأثبتت الحفريات ظهور النباتات أولاً ، ثم الحيوان ، ثم الإنسان .

وتسبب الآفات خسائر بالغة للمحاصيل الزراعية ، حيث بلغت حوالى ٥٠٪ وفقاً للبيانات التي نشرتها منظمة الأغذية والزراعة (FAO) عام ١٩٦٧ . ويوضح شكل (١ - ١) توزيع نسب الفقد في المحاصيل ، نتيجة للإصابة والضرر بالآفات .

وتعتبر الحشرات من أخطر أنواع الآفات ، فقد سجل منها حوالى ١٠ آلاف نوعاً كأفات هامة



شكل (١ - ١) الفقد في المحاصيل وفقاً لبيانات منظمة الأغذية العالمية (FAO عام ١٩٦٧)

على المحاصيل ، والحيوانات النافعة ، والإنسان ، والمنتجات المخزونة . ويوجد بالولايات المتحدة الأمريكية وحدها حوالي ١٥٠ - ٢٠٠ نوعاً من الآفات الحشرية الخطيرة ، وحوالي ٤٠٠ - ٥٠٠ نوعاً آخر قد تحدث أضراراً اقتصادية خطيرة في بعض الأحيان . كما يوجد حوالي ثلاثين ألف نوع من النباتات تندرج تحت الحشائش ، منها حوالي ١٨٠٠ نوع تسبب أضراراً اقتصادية هامة وخطيرة ضد المحاصيل الزراعية ، وذلك بالإضافة إلى النباتات الدنيئة ، مثل : الطحالب ، والنباتات الطفيلية ، والنباتات المفترسة للسموم . كما بلغ عدد الأمراض النباتية المتسببة عن الفطريات والمسجلة بالولايات المتحدة الأمريكية حوالي مائة ألف مرض معد للنباتات تتسبب بواسطة ٨٠٠٠ نوع من النيماطودا ، و ٢٥٠ نوعاً من الفيروسات ، و ١٦٠ نوعاً من البكتيريا .

ويقوم المزارعون بمكافحة الآفة علاجياً إذا أحدثت ضرراً بسيطاً للمحصول ، حتى لا يستفحل الضرر ، وأحياناً تتم المكافحة الوقائية حتى مع غياب الآفة كإجراء وقائي ، وضماناً لعدم حدوث الإصابة . وفي معظم الأحيان قد يكون الإفراط في استخدام المبيدات الكيميائية وقاية للمحصول من أى إصابة متوقعة ، أو استخدامها دون خطة مدروسة وبأسلوب غير علمي عملاً له آثار سلبية من الناحية الاقتصادية والبيئية . وبوجه عام .. تعتمد عملية الكيميائية على تقدير مدى الفقد في المحصول ، وعلاقته بتعداد الآفة المستهدفة . وقد يرجع الضرر الواقع على المحصول في معظم الأحيان إلى تراكم الضرر لمجموعة من الآفات المختلفة . ولذا فإنه من الضروري دراسة تأثير المعقد الآلي Pest Complex على المحصول .

٢ - أصل ونشوء مكافحة الآفات

Genesis of Pest Control

أدخل الإنسان من قديم الزمان العديد من الوسائل بغرض حماية المحاصيل من الآفات الضارة ، بعضها بيولوجي أو زراعي أو طبيعي بتقسيمات ومدلولات الوقت الراهن . وقد أثبتت معظم هذه الطرق كفاءة عالية في وقاية المحاصيل من أخطار الآفات الضارة . وتسجل النقوش الميروغليمية الفرعونية القديمة استخدام القدماء المصريين لبصل العنصل Red Squill في مكافحة الفئران . كما استخدم السوماريون عام ٢٥٠٠ قبل الميلاد مركبات الكبريت الطبيعية لمكافحة الحشرات والحلم . وفي عام ١٥٠٠ قبل الميلاد ، وعلى بعد آلاف الأميال شرق سومر ، استخرج الصينيون المبيدات الحشرية من مصادر نباتية ، واستخدموها في حماية بنور النباتات من الإصابات الحشرية ، وكذا تدخين النباتات المصابة فعلاً ببعض الآفات الحشرية .

وقد قام الصينيون قبل عدة قرون من الميلاد بإدخال كثير من طرق ووسائل المكافحة بغرض التحكم في كثافة الآفات الحشرية عن طريق استخدام الأعداء الحيوية ، وكذا تنظيم توقيت زراعة المحاصيل . وفي عام ٣٠٠ بعد الميلاد أدخلت طرق مكافحة الحشرات من خلال مزارع المفترسات ، حيث أطلق نوع من النمل المفترس على الخنافس الثاقبة لأشجار الفاكهة . وظهرت أول طريقة لمكافحة الحشائش عام ٦٠٠٠ — ٥٠٠٠ قبل الميلاد ، حيث قام الإنسان بالتخلص منها عن طريق جمعها يدوياً . وظهرت أول فأس خشبية عام ٢٠٠٠ — ٣٠٠٠ قبل الميلاد ، كما ظهر أول محراث خشبي عام ١٠٠٠ قبل الميلاد ، بينما استخدم أول محراث حديدي تجره الأحصنة عام ١٨٣٧ .

٣ - الأسس الحديثة في مكافحة الآفات Foundations of Modern Pest Control

تميز النصف الثاني من القرن التاسع عشر وأوائل القرن العشرين بمحدث نهضة كبيرة في مجال مكافحة الآفات ، حيث تم تحديد أسس هذا العلم ، كما أنشئ العديد من محطات التجارب والبحوث الزراعية في مختلف بلدان العالم ، وتحت ظروف بيئية متباينة . وبدأ العلماء في اكتشاف الأسس البيولوجية لطرق مكافحة الآفات باستخدام مقياس المحاولة والخطأ Trial and Error . كما حدثت عمليات التنظيم والتحكم في البيئة الخاصة بالآفات ، والتي تعمل على تعظيم استخدام طرق المكافحة البيولوجية أو البيئية ، وذلك اعتماداً على الحدس والتخمين من جانب ، وعدم وجود بدائل من جانب آخر . وفي أواخر القرن الثامن عشر تم تحديد ملامح علم البيئة Ecology على يد عالم الحشرات الأمريكي Stephen A. Forbes بجامعة بنسylvانيا . ومنذ هذه الفترة استحدثت وطورت مكافحة الحشرات المبنيّة على الأسس البيئية . وكان من نتيجة ذلك أن ظهرت في هذا العصر بعض الخبرات الرائدة في مجال مكافحة الآفات على أسس وقواعد بيئية تتكامل مع طرق ووسائل المكافحة الأخرى ، مثل ظهور أصناف نباتية مقاومة لبعض الآفات الضارة والعمليات الزراعية والمكافحة الحيوية . ونتيجة لهذه المجهودات ظهرت فلسفة التحكم المتكامل للآفات في منتصف السبعينيات . ومن أمثلة مكافحة الآفات وفقاً للمبادئ والأسس البيئية التي اتبعت قبل استخدام الكيماويات ما

حدث مع حشرة سوس اللوز *Anthonomus grandis* التي تعتبر من أخطر الحشرات في وسط أمريكا ، والتي انتقلت إلى مناطق القطن بالولايات المتحدة الأمريكية في نهاية القرن الثامن عشر ، حيث اعتمدت طريقة مكافحة هذه الحشرة على زراعة أصناف القطن المبكرة النضج ، ومن ثم تقادى زيادة تعداد هذه الحشرة بشكل ملحوظ في الفترة المتأخرة من نمو نباتات العائل . كما استخدمت بعض الطرق الزراعية ، مثل : القضاء على مخلفات المحاصيل ، وكذلك بعض الطرق الحيوية والبيئية . وعند ظهور زرنیخات الكالسيوم عام ١٩١٩ كمبيد كيميائي غير عضوي ضد هذه الآفة ، أوصى العلماء بعدم استخدامه إلا عند الضرورة القصوى ، وذلك في حالة فشل الطرق غير الكيميائية في منع هذه الآفة من إحداث أضرار اقتصادية .

وقد سار علماء أمراض النبات على نفس الدرب ، حيث تمكنوا من تنظيم تعداد الأمراض النباتية الهامة في نهاية القرن الثامن عشر وبداية القرن التاسع عشر . وعلى سبيل المثال .. أمكن اكتشاف العديد من الأصناف النباتية المقاومة لبعض الأمراض الهامة ، كما أمكن تربيتها ، خاصة بعد اكتشاف قانون مندل « الوراثي » عام ١٩٠٠ . وعلى ذلك تحقيق سلسلة كبيرة من الاكتشافات العلمية في هذا المجال ، وما زالت مستمرة حتى هذا اليوم .

وفي نهاية القرن الثامن عشر وأوائل القرن التاسع عشر ظهرت بعض التطورات الإيجابية في مكافحة الآفات المرتبطة بالصحة العامة . ففي عام ١٨٩٣ اكتشف أن القراد يقوم بنقل مرض حمى التماس (تسببه نوع من البرتوزوا) وهو مرض يصيب الماشية . وقد أثار هذا الاكتشاف الانتباه إلى بعض ناقلات مسببات الأمراض في الإنسان والحيوان . وفي عام ١٨٩٠ اكتشف أن ذبابة تسمى تسى تعمل كحامل مسبب مرض النوم ، كما تحمل براغيث الفئران مسببات مرض الطاعون . وينقل الذباب حمى التيفود . ويعمل البعوض كناقل لطيفيل الملاريا . ونقل خطورة الكثير من الأمراض عند مكافحة الحشرات والقراد الحامل لمسببات الأمراض ، خاصة الوبائية . وقد ظهرت استراتيجيات التحكم في تعداد البعوض في أوائل القرن التاسع عشر ، استناداً على التكامل البيئي لأماكن التوالد المائية ، بالإضافة إلى الاستخدام المعتاد للكبروسين لقتل الأطوار غير الكاملة من البعوض في الماء . وقد أتاح بناء قناة بها عام ١٩١٤ فرصة القضاء على البعوض الناقل للحمى الصفراء بالولايات المتحدة الأمريكية .

٤ - الاتجاه نحو المكافحة الكيميائية The Shift Toward Chemical Control

على الرغم من النجاح المبكر الذي تحقق مع نظم التحكم في الآفات الزراعية وتلك التي لها علاقة بالصحة العامة ، اتجهت نظم المكافحة إلى استخدام المبيدات الكيميائية التي تميزت بفاعليتها وبساطة تطبيقها ، بالمقارنة بالطرق والوسائل الأخرى غير الكيميائية بالإضافة إلى رخص ثمنها وزيادة غلة المحصول المعامل بها . وقد حلت هذه الطريقة محل الكثير من الطرق الأخرى ، خاصة الزراعية والحويوية ، واستخدام الأصناف النباتية المقاومة . وسترد فيما بعد — وبالتفصيل — أهم الاعتبارات

التي أسهمت — ومازالت تساهم — في استخدام هذه الكيماويات في مجال مكافحة الآفات الضارة ، ودورها في تحقيق الأمن الغذائي للإنسان والحيوان .

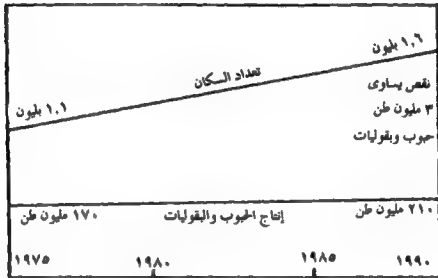
ثانيا : أهمية استخدام المبيدات في مكافحة الآفات

يتمثل السؤال المطروح أمام المهتمين بغذاء وكساء وصحة الإنسان وحيواناته المستأنسة على حد سواء في استخدام أو عدم استخدام المبيدات على اختلاف أنواعها . وتشير الإحصائيات إلى ظاهرة ازدياد استعمال هذه الكيماويات السامة بهدف زيادة إنتاجية المحاصيل المختلفة ، وحماية الإنسان من الآفات الضارة التي تهدد حياته ومستقبله . ولا يمكن أن نغفل الدور الهام والإيجابي الذي ساهمت به المبيدات في هذا الخصوص ، وعلى التقيض من ذلك حدثت تأثيرات جانبية ضارة — ومازالت تحدث — في البيئة بشمول أكبر من جراء التوسع في مكافحة الآفات باستخدام المبيدات ، مما دعى البعض للقول أن المبيدات زادت من حجم المشاكل التي كان من المفروض أن تحلها نهائيا لصالح الإنسان . ومن هذا المنطلق حدد المشتغلون في ميدان مكافحة الآفات فلسفة خاصة تعتمد على اعتبارات عديدة تمثل في النواحي الاقتصادية ، والصحية ، والجمالية ، والسياسية ، والبيئية ، والنفسية ، والأخلاقية ، والأمنية لاستخدام المبيدات . ومن هذا المنطلق تجدر الإشارة إلى حقيقة لا جدال فيها ، وهي أن جميع المبيدات — وبدون استثناء — مواد سامة ، ولكنها تفلت في سميتها تفلوتا كبيرا تبعاً لنوعها وتركيبها ، ومن ثم لا نتوقع أن تكون عديمة الضرر ، لذلك كانت فلسفة تحقيق توازن بين الفائدة والضرر عند تطبيق المبيدات ، ولو أن هذا من أصعب الأمور التي يمكن تحقيقها ، لأنها تتأثر بمدى فهم الإنسان وخبرته الشخصية في هذا المجال .

وما لا شك فيه أن المبيدات جزئياً مكملت للإنتاج الزراعي ، حيث تساعد في زيادة إنتاج الغذاء العالمي ، وتحقيق عائد مجز للزراع . والفرق بين الدول النامية والمتقدمة فيما يتعلق بأهمية استعمال المبيدات أن الأخيرة تعتبرها استثماراً اقتصادياً ، بينما الأولى تعطي الأولوية لمنع أو تقليل الفقد في الغذاء نتيجة لمهاجمة الآفات . ولتأكيد هذا القول يكفي أن نذكر أن أكثر من ثلث الإنتاج العالمي من المبيدات يستخدم في أمريكا الشمالية وأوروبا الغربية واليابان وفي الدول المتقدمة بحسب العلاقة بين التكلفة والفائدة من استخدام المبيدات بالنسبة للزراع والمستهلكون على السواء . وهنا يجب أن نفرق بين نوعين من التكاليف ، وهما المباشرة التي تتحملها المزرعة ، والثانية غير المباشرة ، والتي تتعلق بالاستثمار في مجالات البحوث وتقليل المخلفات ، وما تقوم به الحكومات في مجال مكافحة الآفات .

ولتأكيد دور وأهمية استخدام المبيدات يكفي أن نذكر أنه في الولايات المتحدة الأمريكية وحدها كان الفاقد في الإنتاج الزراعي بسبب الإصابة بالآفات حوالى ٣٤٪ في الستينيات ، منها ١٣٪ للحشرات ، وفي السبعينيات كانت قيمة الفاقد حوالى ١١٫١ بليون دولار ، وفيما يتعلق بالصحة كان يصاب بالملاريا كمثل حوالى ٣٠٠ مليون إنسان ، ويموت نتيجة لهذا المرض الذى ينقله البعوض حوالى ٣ مليون . والآن ، وبعد استخدام المبيدات في مكافحة هذا الناقل الحشرى انخفض

عدد المصابين إلى ١٢٠ مليوناً ، وبلغ عدد الوفيات مليوناً واحداً فقط ، بالرغم من تضاعف عدد السكان في العالم . ولقد أشار Pimentel عام ١٩٧٣ إلى أن كل دولار ينفق على المبيدات يوفر ٣ دولارات في أمريكا ، بينما في بريطانيا وصلت النسبة ٦:١ . ويقال الآن إن النسبة بين التكلفة والفائدة من جراء استخدام المبيدات في البلاد المتقدمة ٣:١ ، بينما في البلاد النامية ١:١٥ . وتعاني معظم الدول النامية من نقص الغذاء ، حيث يزداد تعداد السكان بدرجة أكبر من زيادة الإنتاج الزراعي . وهذا النقص لا يمكن تعويضه أو التغلب عليه في المستقبل القريب . ويوضح شكل (١ - ٢) هذه العلاقة في قارة آسيا ، ما عدا الصين واليابان . ويتضح منه وجود عجز مقداره ٣٠ مليون طن حبوب ومواد بقولية عام ١٩٩٠ نتيجة لزيادة السكان .



شكل (١ - ٢) : إنتاج الحبوب والبقوليات وكذا تعداد السكان في الدول الآسيوية ما عدا الصين واليابان . والفقد في الإنتاج الزراعي نتيجة للإصابة بالآفات لا جدال فيه . والإنسان في صراع مستمر مع الآفات ، يكافحها بشتى الطرق المتاحة ، بما فيها استخدام المبيدات ، ومع هذا يحدث الضرر ، ويزداد استهلاك المبيدات ، وهي معادلة صعبة لا يمكن التكهن بما سيكون عليه الوضع في المستقبل . ويمطى جدول (١ - ١) صورة واضحة عن الفقد في المحاصيل الزراعية والخضروات نتيجة للإصابة بالחסرات منذ ما يقرب من ١٥ عاماً مضت في أمريكا الجنوبية ، وأوروبا ، وأفريقيا ، ودول المحيط .

ويجب أن يكون معلوماً أن الفقد في الإنتاج الزراعي لن يوقف نهائياً ، ولكن يمكن تقليل حدوثه ما أمكن . وليست المبيدات هي السبيل الوحيد لذلك ، ولكنها أحد العوامل ، بالإضافة إلى انتحاب الأصناف المقاومة ، والزراعة في الميعاد الملائم ، وإجراء العمليات الزراعية المناسبة . ومع ذلك .. يظل تأثير الظروف الجوية غير العادية في إحداث الإصابات الوبائية من الآفات خارج نطاق تحكم

جدول (١ - ١) : الفقد في الإنتاج الزراعي نتيجة للإصابة بالحشرات .

المحصول	الإنتاج الفعلي (١٠٠٠ طن)	الفقد المحسوب (١٠٠٠ طن)	النسبة المئوية
القطن	٥٠٩٣	١٠٩٨	١٧٧٪
الأرز	١٦٩٩٩٣	١٠٧٣٢٤	٣٨٧
القمح — الشعير — الشوفان	٢٠١٢٠١	١١٢١٣	٥٦
الذرة الرفيعة	٣٩٨٠٩	٦٦٤٣	١٤٣
الذرة البلدية	٨٧٤٦١	٢٠١٣٥	١٨٦
الخضروات	١٨٢٠٥٩	٢٠٨٦٥	١٠٢
البطاطس — البطاطا	١٦٤١٠٢	١٤٨٢٥	٨٣
بنجر السكر	١٠٨٥٥٤	٩٧٣٥	٨٣
قصب السكر	٤٥٦١١٢	١٩٩٣٣٠	٣٠٤
الدخان	٢٩٣٣	٤٤٣	١٣١
المواد الزيتية	٤٢٤٧٩	٩٣٤٥	١٦١
	١٤٥٩٧٦٦	٤٠٠٩٥٦	٢٢٢٪

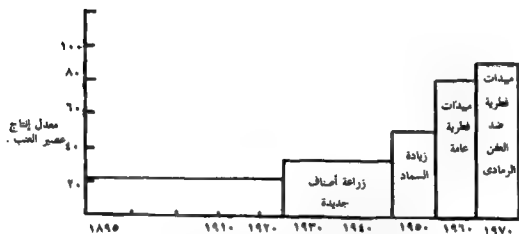
الإنسان . وما حدث في اليابان من نقص إنتاجية الأرز في الخمسينيات تم تداركه بدرجة كبيرة ، وظل معدله ثابتاً حتى الآن نتيجة لاستخدام المبيدات الحشرية ، والفطرية ، والحشائش شكل (١ - ٣) .

ولتأكيد دور المبيدات في زيادة الإنتاج الزراعي ، بالمقارنة بالوسائل الأخرى ، نشير إلى ما حدث في ألمانيا الغربية منذ عام ١٨٩٥ حتى الآن ، كما في شكل (١ - ٤) .

ولا يقتصر تأثير المبيدات على زيادة الإنتاج ، ولكن يمتد إلى تحسين نوعية وصفات المواد المعاملة ، مثل التفاح في ألمانيا الغربية خلال ١٩٦٧ - ١٩٧٥ .. ويتضح ذلك في جدول (١ - ٢)



شكل (١ - ٣) : الخسارة في إنتاج الأرز نتيجة للإصابة بالحشرات والأمراض والحشائش .



شكل (١ - ٤) : العلاقة بين إنتاج الذهب واستخدام المبيدات الفطرية بالمقارنة مع الأسمدة .

جدول (١ - ٢) : علاقة مكافحة الآفات مع صفات الطاح في ألمانيا الغربية .

الصفة الأولى		الصفة الثانية		
الحصول	% التسويق	الحصول	% التسويق	
١٦٢	٨٥	٢٥٦	٨٠	مكافحة الآفات بالمبيدات
٩٥	٣٥	١٦٧	٢٥	بدون مكافحة

يلاحظ أنه بدون المبيدات الفطرية نقص الإنتاج بحوالى ٤٠% ، ومعدل التسويق بمقدار ٣٥% .

ثالثاً : تطور تكنولوجيا استخدام المبيدات

١ - تطور اكتشاف المبيدات

من المعروف أن تطور الكيمياء الخاصة بوقاية النبات ترتبط ارتباطاً وثيقاً بالصناعات الكيميائية بوجه عام ، ولكنها تختلف عن غيرها من أوجه التكنولوجيا في الجامعات ومعاهد البحث العلمي . فالهدف في الشركات الصناعية ليس تنمية المعلومات العلمية كما في الجامعات ، وإنما إيجاد السبل لزيادة المكاسب والأرباح ، ومن ثم ليس من الضروري أن تكتشف أو تنتج مبيدات جديدة ، ولكنها تفعل ذلك الآن بعد أن ثبت لها أن هذا هو أضمن السبل لتنمية رأس المال . وتستمر في هذا المنهج ، طالما كانت النتائج إيجابية . ويحقق الاستئثار عائداً مقبولاً كما في صناعات البلاستيك ، ومواد الصيدلانيات ، والألياف الصناعية وغيرها ..

ويمكن القول إن صناعة مبيدات الآفات — وهي كيميائيات على درجة عالية من التخصص والنقاوة بدأت منذ الحرب العالمية الثانية ، وقبل ذلك كان الزراع يعتمدون على الكيمياء غير العضوية مثل : مركبات الكبريت ، وزيروخات الرصاص ، وبعض المواد العضوية الطبيعية ، مثل : النيكوتين ، والبيرثرم ، ثم حدثت طفرة كبيرة في النصف الأخير من القرن التاسع عشر في مجال علوم الكيمياء العضوية ، ابتداء بالأصباغ ، ثم مواد الصيدلانيات . ولقد بدأ التفكير في إمكانية استخدام الكيمياء العضوية في مكافحة الآفات وحماية النباتات قبل اندلاع الحرب العالمية الثانية . وفي ذلك الوقت لم يكن الزارع مستعداً لتحمل نفقات كبيرة لاستخدام هذه المواد ، مما جعل الاستمرار في الكشف عن هذه المواد نوعاً من الاستئثار غير المضمون النتائج . وتغيرت الصورة بعد الحرب العالمية الثانية تماماً بعد أن ارتفعت أسعار المواد الغذائية بدرجة كبيرة ، وارتفع مستوى المعيشة بسرعة مذهلة في الدول النامية ، وأصبحت الزراعة تدر عائداً مجزياً للزراع .

وباكتشاف الـ د.د.ت في سويسرا ، والمبيدات الحشرية والفوسفورية في ألمانيا ، ومبيدات الحشائش من مجموعة الفينوكسي أسيتيك أسيد في المملكة المتحدة اقتنع المزارعون بأهمية وضرورة استخدام هذه المواد في مكافحة الآفات . وثبتت إمكانية تقليل تكاليف استخدامها بدرجة كبيرة . ولقد شجع ذلك العديد من الشركات العالمية الكبيرة على استثمار أموالها في صناعة المبيدات ، وزاد بذلك معدل إنتاج المبيدات كما يتضح في جدول (١ - ٣) .

وهذه الزيادة المضطردة في إنتاج المبيدات ، والتي تضاعفت في الوقت الحالى عدة مرات ، كما هو مدون في الجدول السابق ، جاءت نتيجة تطور الصناعات البتروكيميائية بعد الحرب ، حيث دخل أصحاب هذه المصانع مجال إنتاج وتصنيع المبيدات وغيرها من الكيمياء التي تستخدم في مكافحة الآفات جدول (١ - ٤) . وبعد الحرب حددت صناعة المبيدات فلسفة خاصة بتطويرها ونجاحها فيما يلي : المركب المناسب في المكان المناسب في الوقت المناسب ، وبالكم المناسب . ولقد أخذت في الاعتبار لتحقيق ذلك النواحي التكنولوجية ، والاقتصادية ، والاجتماعية المناسبة .

جدول (١ - ٣) : التطور الكمي لصناعة المبيدات في الفترة من ١٩٤٥ وحتى ١٩٧٥ .

تطور صناعة المبيدات (الكمية بالآلاف طن)					
١٩٧٥	١٩٧٠	١٩٦٥	١٩٥٥	١٩٤٥	
١٨٠٠	١٥٠٠	١٠٠٠	٤٠٠	١٠٠	كمية المبيدات

جدول (١ - ٤) : التطور التاريخي لاستعمال المبيدات في مكافحة الآفات .

السنة * المركب الكيميائي ومكان ظهوره	السنة المركب الكيميائي ومكان ظهوره
٩٠٠ الزرنيخيت في الصين	١٩٢٥ مركبات الدايينيترو
١٦٩٠ الدخان في أوروبا	١٩٣٢ الثيوسيانات
١٧٨٧ الصابون في أوروبا	١٩٣٩ اكتشاف خواص ال د.د.ت بواسطة مولر
١٨٠٠ البيرثرينات في القوقاز	١٩٤١ تخليق ال ٤:٢ — د في أمريكا
١٨٤٥ المركبات الفسفورية غير العضوية في ألمانيا	١٩٤١ ال BHC في فرنسا
١٨٤٨ مسحوق جنود الدبريس في النمالييا	١٩٤٢ ال BHC في المملكة المتحدة
١٨٥٤ ثائي كبريتور الكربون كإداة مدخنة في فرنسا	١٩٤٤ الباراثيون في ألمانيا بواسطة شرادار .
١٨٦٧ أخضر باريس في أمريكا	١٩٤٠ الأكلرين — الديلدرين — الاندلين في أمريكا
١٨٦٨ المشتقات البترولية في أمريكا	١٩٤٥ الكلوردين في ألمانيا وأمريكا
١٨٧٤ تخليق ال د.د.ت بواسطة زيدلر	١٩٤٧ تطور الكاربامات في سويسرا
١٨٧٧ غاز حامض الأيدروسانيك كمدخن	١٩٥٠ ال EPN (ديونت أمريكا)
١٨٨٠ مستحضر الجير والكبريت في أمريكا	١٩٥٢ الملائثيون
١٨٨٣ مزيج بوردو في فرنسا	١٩٥٣ الدرين — ديلدرين (شل)
١٨٨٦ المواد الراتنجية لمكافحة القشريات	١٩٥٨ السيفين (أمريكا)
١٨٩٢ زرينخات الرصاص في أمريكا	١٩٦٢ ظهور كتاب الربيع الصامت لراشيل كارسون
١٩١٨ الكلوروبكزين في فرنسا	١٩٦٧ ظهور أول مادة هرمونية في أمريكا
١٩٣٢ بيوميد الميثايل في فرنسا	٧٥ — ١٩٨٠ البيرثرينات الخلقية

كما هو ثابت من البيانات الموجودة في هذا الجدول . وكما يشير التسلسل التاريخي في مجال مكافحة الآفات يتضح أن استخدام المبيدات الكيميائية بدأ بالولايات المتحدة الأمريكية عام ١٩٦٧ حينما استخدم مركب أخضر باريس الزرنيخي لمكافحة خنفساء الكلورادو ، ثم استخدم هذا المبيد مخلوطاً مع الكيوسين لمكافحة العديد من الآفات الحشرية . كما استعمل مخلوط بوردو (مركب نحاسي) في عام ١٨٨٢ كمبيد فطري . وقد أتاح هذا الاكتشاف الفرصة لظهور العديد من المبيدات الحشرية التي تحتوي على عنصر الكلور . كما ظهرت المبيدات الحشرية ذات الأصل النباتي . وأدت هذه الاكتشافات السريعة والمتلاحقة إلى فتح المجال لاستخدام الكيمياء ضد الآفات الضارة على نطاق واسع . كما أن إدخال نطاق التطبيق بالطائرات عام ١٩٢٠ قد ساعد كثيراً على التوسع الهائل في استخدام المبيدات الكيميائية في المساحات الشاسعة للزراعة ، حيث أمكن تغطيتها بكفاءة ، وخلال زمن قياسي ، بالمقارنة بالوسائل الأرضية .

مع ظهور المبيدات العضوية المصنعة ، مثل الـ د.د.ت بعد الحرب العالمية الثانية ، زادت الفرصة نحو المزيد من التوسع وتكثيف استخدام طرق المكافحة الكيميائية التي انتشرت بعد ذلك على نطاق تجارى مذهل . وبدأت مرحلة انتشار مصانع المبيدات والآلات التطبيقية ، وأصبحت هناك قناعة كاملة عن إمكانية وضرورة استخدام هذه المواد في المزارع ، والمنازل ، والحدائق ، والأسواق . ومع النجاح الأولي الهائل في تحقيق مكافحة ناجحة ورخص التكاليف أصبحت المبيدات العضوية المختلفة تمثل الوسيلة الرئيسية في مكافحة الآفات الزراعية . ولعل ظهور المبيدات الكيميائية كوسيلة ناجحة وفعالة في مجال المكافحة الزراعية أدى إلى انتشارها مجابهة آفات المصانع والحشرات المنزلية .

ولا يمكن إغفال الدور الهائل الذي أحدثته المبيدات العضوية المصنعة في الثورة الزراعية الخضراء التي عمت أجزاء كثيرة من العالم ، حيث ساعدت في القضاء على كثير من الآفات الزراعية ، مما أدى إلى ظهور أصناف جديدة من المحاصيل ذات الإنتاجية العالية (مثل القمح ، والأرز ، والذرة) وغيرها من المحاصيل الغذائية . كما لعبت المبيدات الكيميائية دوراً كبيراً في القضاء على الحشرات الناقلة لمسببات بعض أمراض الإنسان والحيوان . وهنا تجدر الإشارة إلى دور مبيد الـ د.د.ت في القضاء على البعوض الناقل لطيفيل الملاريا .

٢ — زيادة الاعتماد على المبيدات الكيميائية Increased Reliance on Pesticides

أظهرت المبيدات الكيميائية — وبشكل خاص المركبات العضوية المصنعة — كثيراً من المزايا التي لا يمكن إغفالها ، حيث أنقذت حياة الإنسان ، وقللت معاناته في مجابهة الأمراض ، وزادت من دخله الاقتصادي . وأدى هذا النجاح إلى زيادة الاعتماد على المبيدات الكيميائية كوسيلة حاسمة في مكافحة الآفات الضارة . وقد انتشر استخدام هذه الكيميائية في شتى أنحاء العالم ، حيث بلغت كمية المستهلك منها في الولايات المتحدة الأمريكية حوالي ٣٠ إلى ٥٠٪ من مجموع الاستهلاك العالمي . كما

ارتفع إنتاج الولايات المتحدة الأمريكية من المبيدات من حوالى نصف مليون رطل عام ١٩٥٠ إلى حوالى ١٤٠٠ مليون رطل عام ١٩٧٧ . وقد حدثت هذه الزيادة الهائلة فى الإنتاج نتيجة لاستخدام مبيدات الحشائش التى حلت محل الأيدى العاملة والطرق الميكانيكية الأخرى فى هذا المجال ، خاصة تلك التى تنتشر فى حقول المحاصيل الزراعية والغابات ، وعلى جانب الطرق والجسور والسكك الحديدية .

وتستهلك مكافحة الآفات فى الزراعة حوالى ٦٥٪ من كمية المبيدات العضوية المصنعة والمستخدمه فى جميع المجالات .

وعند دراسة تطور السوق العالمى لصناعة وتسويق المبيدات أظهرت تقارير المنظمات العالمية أن معدل المبيعات من هذه المواد قد بلغ حوالى ٧ بليون دولار عام ١٩٧٣ ، ثم ارتفعت إلى ١١ بليون دولار عام ١٩٧٩ .. توزيعها جغرافياً كالتالى :

٦ ٪ أفريقيا	٣٥٪ أوروبا
٢١٪ آسيا	٢١٪ أمريكا الشمالية
٢ ٪ أستراليا	١٥٪ أمريكا الجنوبية

وعند دراسة توزيع المبيعات على المحاصيل المختلفة يلاحظ أن ربع المبيعات تنجه نحو محصول القطن والذرة معاً على النحو التالى :

٩ ٪ فول الصويا	١٣٪ الذرة
٦ ٪ الخضروات	١١٪ القطن
٤ ٪ الفواكه	١١٪ الحبوب
٣٦٪ الباقى	١٠٪ الأرز

كما أن توزيع هذه المبيدات وفقاً لنوعية الآفات التى تستخدم فى مكافحتها على النحو التالى :

٤٣٪ مبيدات الحشائش .
٣٥٪ مبيدات حشرية .
١٩٪ مبيدات فطرية .

٣٪ ناقلات للأمراض ومبيدات لها علاقة بالصحة وآفات المنازل

ويختلف توزيع مجاميع المبيدات الكيميائية المختلفة من منطقة جغرافية لأخرى ، حيث يلاحظ أن حصة مبيدات الحشائش تتراوح ما بين ٦٥٪ فى أمريكا الشمالية إلى ١٦٪ فى أفريقيا . وتتنصح كفاءة النمو فى مناطق ما وراء البحار إلى قدرتها على استخدام منتجات حماية المحصول ، وكذا على قدرتها فى تحسين موقعها الغذائى ، بالمقارنة بالدول المتقدمة جدول (١ - ٥) .

جدول (١ - ٥) : توزيع مجاميع المبيدات الكيميائية المستهلكة جغرافياً .

النسبة المئوية لمجاميع المبيدات المستخدمة في مكافحة	المنطقة		
مبيدات الحشائش المبيدات الحشرية المبيدات الفطرية			
٢٧	٢١	٤٧	أوروبا الغربية
٦	٢٨	٦٥	الولايات المتحدة وكندا
١٧	٦٠	١٦	أفريقيا

رابعاً : خطورة الاستئثار في صناعة المبيدات

١ - خطورة الاستئثار

والآن نحاول إلقاء الضوء على خطورة الاستئثار في مجال المبيدات ، فمن المؤكد أن الحصول على مركب جديد يستخدم في وقاية النباتات يستلزم وقتاً طويلاً ، وتكاليفاً باهظة تبدأ باكتشاف بعض الخواص الإبادية لعنصر معين . وقد يحدث ذلك بالصدفة البحتة ، تليها دراسة عن جميع المركبات التي تحتوي على هذا العنصر حتى يمكن تحديد أنسبها وأكثرها فعالية ضد الآفة ، وأسهلها تحضيراً وتطويراً من الناحية التجارية ، وبعد ذلك يختبر هذا المركب على مدى واسع من المحاصيل المزروعة في الأجواء المختلفة والبيئات المتباينة ، بالإضافة إلى الدراسات المتعلقة بالسمية والسلوك في البيئة والمخلفات والآثار الجانبية الضارة . والخطوة التالية تتمثل في إنشاء مصنع صغير لإنتاج كميات صغيرة في البداية يتم تطويره وزيادة طاقته عاماً بعد آخر ، تبعاً لنجاح المركب في الأسواق المختلفة .

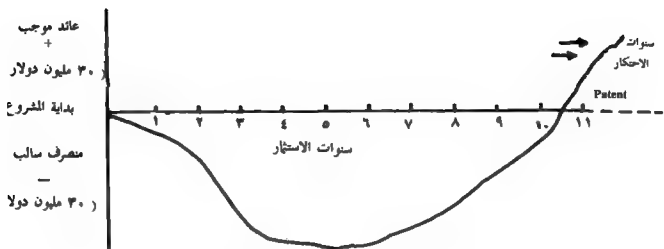
ويستغرق إنتاج المركب منذ تخليفه على النطاق المعمل حتى تصنيعه وتسويقه تجارياً فترة تتراوح من ١٠ - ١٥ عاماً بتكلفة إجمالية حوالى ٣٠ مليون دولار . ومن الأمور الصعبة في هذا الاستئثار أن الشركة المنتجة للمركب تلهث وراءه منذ مرحلة التسويق التجاري حتى تعوض ما أنفقت ، وتحقق ربحاً مجزئاً . وبكل أسف لا تكون أمام الشركة لتحقيق ذلك إلا فترة قصيرة تتراوح من ٥ - ٧ سنوات ، وهي فترة الاحتكار Patent Period ، بعدها يمكن لأى شركة صغيرة أو معمل أن تقوم بتجهيز المركب نفسه ، وتصنيعه وطرحه في الأسواق بأسعار منخفضة للغاية ، بالمقارنة بأسعار الشركة الأصلية . وقد يحدث ما ليس في الحسبان بمجرد طرح المركب في الأسواق ، مما يؤدي إلى إيقاف إنتاجه وعدم استخدامه ، كأن يثبت الباحثون والزراعي فشل المركب في مكافحة الآفة محل الاعتبار ، أو ظهور سلالات مقاومة لفعل المركب في زمن وجيز وبعد مرات قليلة من استخدامه ، أو تثبت الدراسات الخاصة بالسمية قدرة المركب على إحداث أضرار جسمية وخلوية في الإنسان أو

الحيوان ، كالسرطان ، أو التشنجات في العمود الفقري ، أو الطفرات ، أو تثبت الدراسات مدى الضرر الشديد الذي يحدثه المركب في البيئة النباتية والتربة والهواء بما يضر بصحة الإنسان ، أو قد تتفق كميات كبيرة من مخلفات المبيد في المواد الغذائية التي عولمت به مباشرة ، أو تلوث بطريقة غير مباشرة ، ولا يمكن إزالتها أو التخلص منها ، مما يؤدي إلى الأمر بإيقاف استخدام المبيد وما يستتبع ذلك من خسارة فادحة للشركة المنتجة . وهذا فيه الرد الكافي على الذين يتساءلون : « لماذا لا نتج المبيدات محلياً في مصر والبلاد النامية الأخرى ؟ » . وهنا يمكن القول إن هذه الدول غنية بالكفاءات العلمية والتطبيقية الكفيلة بنجاح أى مركب جديد ، وبها من المعامل ما يمكنها من تخليق العديد من المركبات الجديدة ، ولكن لخطورة هذا النوع من الاستثمار نجد العديد من مصانع تجهيز المبيدات في هذه الدول ، ولكن لا توجد مصانع لتصنيع المواد الخام من البداية حتى التسويق التجاري .

ومن الإصاف القول إنه في بداية ازدهار صناعة المبيدات خلال أعوام ١٩٤٠ — ١٩٦٠ لم يكن الاستثمار في هذا المجال محفوفاً بالمخاطر بنفس الدرجة الموجود عليها الآن ، فلم تكن تحتاج لوقت طويل في مرحلة التخليق المعمل حتى التسويق التجاري ، لأن الهدف في ذلك الوقت كان القضاء على الآفة ، بصرف النظر عن أية اعتبارات أخرى ، فاستخدمت المواد غير العضوية الشديدة ، السمية ، مثل : مركبات الزرنيخ ، والرصاص وغيرها ، وكذلك المواد العضوية الكلورية التي أوقف استخدامها في الوقت الحالي بعدما ثبت ضررها الشديد بصحة الإنسان والبيئة التي يعيش فيها ، كما لم تكن هناك قواعد أو قيود منظمة لاستخدام المبيدات في ذلك الوقت ، خاصة ما يتعلق بالسمية المزمنة على المدى الطويل ، وتلك الخاصة بسلوك المخلفات .

٢ — فرص وتكلفة الحصول على مركب جديد

والآن تضاعفت فرص الحصول على مركب جديد بالرغم من التقدم الهائل في مجالات الكيمياء العضوية التحليلية وغيرها من العلوم المختلفة ، واعتمادها على النماذج الدقيقة ، بدلاً من الصدف العشوائية . ووصلت نسبة أو احتمال الحصول على مركب جديد في مجال مكافحة الآفات إلى ١:٣٦٠.٠٠٠ مركب حسب تقديرات عام ١٩٦٩ . أما الآن ، فقد زادت هذه النسبة إلى ١:٥٠٠.٠٠٠ مركب . ومعنى ذلك أنه من بين نصف مليون مركب جديد ينزل إلى الأسواق مركب واحد فقط ، وهذا يلقي مسؤولية كبيرة على القائمين بالتطبيق الحقلي لهذه المركبات ، فيجب أن تستخدم المبيدات بأسلوب علمي مدروس حتى نحافظ عليها لأطول مدة ممكنة فعالة ضد الآفات المستهدفة . وعلى حسب تقديرات ١٩٦٩ كان المبيد الواحد يتكلف حوالي ٥٠٠.٠٠٠ ر.٦٤٠ دولار (خمسة ملايين ونصف دولار تقريباً) . أما الآن ، فقد قفز هذا الرقم إلى أكثر من ثلاثين مليوناً من الدولارات على أقل تقدير . ويوضح شكل (١ — ٥) مدى خطورة الاستثمار في مجال المبيدات .



شكل (١ - ٥) : مدى خطورة الاستحار في مجال المبدعات الكيميائية .

والجدول التالي (١ - ٦) يوضح مدى التكلفة الباهظة لأى مبد جديد ومراحل واحتمالات الحصول عليه طبقاً لتقديرات عام ١٩٦٩ .

ومما يزيد الأمر تعقيداً هو ضرورة إجراء اختبارات توكسيكولوجية وبيئية على المركب قبل السماح باستخدامه على نطاق تجارى . وهذه الاختبارات تستغرق وقتاً طويلاً (عدة سنوات) وتتطلب تكاليف باهظة تصل لحوالى ٥ مليون دولار في الوقت الحالى . وهذه يجب أن تسترجع من مبيعات المركب في المستقبل في حالة نجاحه . وهذه التكاليف لا تزيد ولا تنقص من حجم تسويق المركب ، فجميع المركبات سواء في هذا الخصوص . وتستمر الشركات في هذا النوع من الاستحار الخطر ، طالما كان الأمل موجوداً في الحصول على مركب ناجح يغطي مصاريف المركبات الأخرى غير المناسبة للاستخدام في مجال مكافحة الآفات . وتوجه الجهود الكبيرة نحو المحاصيل ذات الأهمية الاقتصادية الكبيرة ، مثل القطن ، حيث هناك متسع لاستخدام أكثر من مركب من خلال برنامج مكافحة مدروس . وأكبر مثال على ذلك .. ما يحدث الآن في مصر من رش القطن بمركبات مختلفة تتبع مجموعة البيرثرينات المصنعة وغيرها من المركبات الفوسفورية والكاربامات ، ونفس الشيء يحدث مع الآفات ذات الأهمية الكبيرة ، حيث توجه جهود أكبر لمكافحتها .

واضح أن الشركة المستمرة لا تحقق أى عائد موجب (+) إلا بعد عشر سنوات . ويستمر ذلك لفترة تتوقف على القوانين المنظمة لهذا النوع من الصناعات فى الدولة المنتجة للمبيد . وفى العديد من الحالات لا يستمر المركب حتى هذه المرحلة ، فقد يفشل ويوقف إنتاجه بعد فترة قصيرة جداً كما سبق القول .

جدول (١ - ٦) : مدى تكلفة مبيد جديد ومراحل وإحتمالات الحصول عليه .

التكاليف الكلية (دولار أمريكى)	النسبة المتجمعة	فرصة الانتقال للمرحلة	متوسط تكلفة المركب الواحد للمرحلة «دولار أمريكى» التالية	مراحل الحصول على المركب
٤٠,٠٠٠	١:١٠٠	١:١٠٠	٤٠٠	التخليق والاختبارات الأولية
١,٠٠٠,٠٠٠	١:١٠٠٠	١:١٠	١,٠٠,٠٠٠	اختبارات السمية
١,٦٠٠,٠٠٠	١:٤,٠٠٠	١:٤	٤٠٠,٠٠٠	التقييم الحقل
٤٠٠,٠٠٠	١:٨,٠٠٠	١:٢	٢٠٠,٠٠٠	تطوير المركب
				زيادة التطوير وإقامة المصنع
٣٠٠,٠٠٠	١:١٢,٠٠٠	١:١,٥	٢٠٠,٠٠٠	الصغير
٣٠٠,٠٠٠	١:١٨,٠٠٠	١:١,٥	٢٠٠,٠٠٠	جذوى التسويق
٢,٠٠٠,٠٠٠	١:٣٦,٠٠٠	١:٢	١٠٠,٠٠٠	مرحلة الإنتاج
٢,٦٤٠,٠٠٠*			٢,١٠٠,٤٠٠	
	١:٣٦٠,٠٠٠*	١:١٠		مبيعات أكثر من ٥ مليون دولار

* زادت هذه الأرقام كثيراً فى الوقت الحالى .

وفيما يلي جدول (١ - ٧) مثال لضخامة تكاليف الدراسات التوكسيكولوجية والبيئية لمركب واحد على حسب أسعار سنة ١٩٧٩ في اليابان .

جدول (١ - ٧) : تكاليف الدراسات التوكسيكولوجية والبيئية لمركب واحد .

الاختبار	الوقت	التكلفة بالدولار
اختبار السمية الحادة عن طريق الفم	٤ أسابيع	٢٠٠٠
اختبار إحداث الطفرات (البكتريا)	٣ أسابيع	١٠٠٠
السمية على الأحياء المائية	أسبوعان	١٥٠٠
السمية الحادة على الجلد والاستنشاق	٤ أسابيع	٥٠٠٠
التهيج على العين والجلد	٤ أسابيع	٢٠٠٠
حساسية الجلد	٧ أسابيع	٣٠٠٠
السمية تحت حادة (٣ أشهر)	٦ أشهر	٦٠٠٠
التأثير السمي العصبي المتأخر الحاد ، وتحت الحاد	٩ أشهر	٢٠٠٠٠
السمية على الطيور	٤ أسابيع	٥٠٠٠
التقدير الأول للمخلفات	٦ أشهر	١٥٠٠٠
السمية المزمنة (الأورام) في الفئران	٣٠ شهراً	٣٠٠٠٠٠
إحداث الأورام في الفئران البيضاء	٣ شهراً	٢٠٠٠٠٠
السمية المزمنة على الكلاب	٣٠ شهراً	١٥٠٠٠٠
التأثير على التناسل لثلاثة أجيال متتالية	٢٦ شهراً	١٠٠٠٠٠
الدراسات الخاصة بالتشوهات الخلقية في الأرناب	٥ أشهر	١٠٠٠٠
الدراسات الخاصة بالسلوك في البيئات المختلفة	١٢ شهراً	١٠٠٠٠٠
دراسات التمثيل والابحار	٢٤ شهراً	٢٠٠٠٠٠
تقدير المخلفات	١٨ شهراً	٢٠٠٠٠٠
جملة تكاليف اختبار المركب الواحد		١٣٧٤٥٠٠

ولقد قفز هذا الرقم إلى أكثر من أربعة ملايين دولار للمركب الواحد . وبما يقلل من فرص نزول مركبات جديدة في الأسواق تزايد المتطلبات الدولية المسفولة عن التصريح بتسجيل المركب في مجال مكافحة الآفات ، خاصة فيما يتعلق بالسمية ، والمخلفات ، والسلوك في البيئة ، وتزداد القيود والشروط عاماً بعد علم ، كما يتضح في جدول (١ - ٨) .

جدول (١ - ٨) : متطلبات الخططات الدولية المستولة عن الصرع بجعل المبدأت .

١٩٧٠	١٩٦٠	١٩٥٠	الدراسات المطلوبة
السمية الحادة ٩٠ يوماً تغذية فئران ٩٠ يوماً تغذية الكلاب سنتان تغذية فئران سنتان تغذية كلاب التناسل في الفئران لثلاثة أجيال التشوهات في القوارض-السمية على السمك السمية على القشريات-السمية على الطيور .	السمية الحادة ٩٠ يوماً تغذية الفئران ٩٠ يوماً تغذية الكلاب سنتان تغذية فئران سنة واحدة تغذية كلاب	السمية الحادة تغذية الفئران ٣٠ - ٩٠ يوماً	دراسات السمية
الفئران - الكلاب - الثيانات	الفئران	غير مطلوب	دراسات التقييم
٠.٠١ جزء في المليون في المواد الغذائية واللحم ٠.٠٥ جزء في المليون في اللين	١ جزء في المليون في المواد الغذائية ١ جزء في المليون في اللحم ١ جزء في المليون في اللبن	جزء واحد في المليون في المواد الغذائية	دراسات المخلفات
الثبات في البيئة — التحرك من بيئة لأخرى التجمع في البيئة — التأثيرات الكلية على الأنواع والكائنات غير المستهدفة	غير مطلوبة	غير مطلوبة	الدراسات البيئية

والآن أضيفت للمتطلبات والقيود الموضحة عام ١٩٧٠ قيود أشد منها هي ضرورة إجراء العديد من الاختبارات بطرق وأساليب علمية متفق عليها تشمل العديد من التأثيرات الجانبية للمركب في النظام البيئي الشامل من نبات وحيوان وتربة وماء وهواء ، علاوة على السمية للإنسان بجميع صورها : الحادة ، وتحت الحادة ، والمزمنة ، والتشوهات ، وإحداث الطفرات ، والسرطانات

وغيرها من الدراسات على المدى القصير والطويل ، بما يعطى صورة كاملة عن سلوك المركب في البيئة ، وعن السبل الكفيلة بتقليل الآثار الضارة ، وكيفية تخليص البيئة من مخلفاته . ونتيجة لهذه القيود والمطالبات نجد المنظمات العالمية المشغولة عن هذه الموضوعات توقف استخدام بعض المركبات التي استعملت لسنوات عديدة بنجاح في مجال مكافحة الآفات بعد ما أثبتت الدراسات حديثاً خطورتها على صحة الإنسان وبيئته ، كما هو الحال في المركبات غير العضوية المحتوية على الرصاص والقصدير ، وكذلك المبيدات العضوية الكلورينية ، كالـ د. د. ث ، والليندين ، والأندرين ، وبعض المبيدات الفوسفورية ، مثل : الجاليكرون ، والفوسفيل .. وغيرها من المبيدات والمقافير الكيميائية .

وخلاصة القول إن المبيدات الموجودة حالياً في الأسواق يجب أن تستخدم بطريقة وأسلوب علمي سليم لارتفاع تكلفة إنتاجها وفائدتها العظيمة في مجال مكافحة الآفات ، وتحقيق الأمن الغذائي لبي الإنسان ، علاوة على أن فرصة الحصول على مركبات جديدة تتضاءل لحد خطر كما اتضح من المناقشة السابقة — لذلك يجب أن نختار المبيد المناسب ليستعمل ضد الآفة المتخصص لمكافحة في التوقيت المناسب وبالطريقة المثل ، ولا يجب أن يكون سوء التطبيق عاملاً خطيراً يؤدي إلى اختفاء العديد من المبيدات تحت زعم عدم فعاليتها . وهذه من أكثر المشاكل في البلاد النامية . ويجب أن يكون معلوماً أن العالم برغم القيود والتحذيرات وخطورة المبيدات تتزايد احتياجاته منها عاماً بعد آخر حتى يوجد البديل ..

كما يتضح في جدول (١ - ٩) .

جدول (١ - ٩) : تزايد الاحتياجات العالمية من المبيدات .

الاحتياجات بالمليون دولار أمريكي				أنواع المبيدات
١٩٩٠	١٩٨٥	١٩٨٠	١٩٧٥	
٧٧٠٠	٥١٤٠	٣٤٥٠	٢٣٠٠	مبيدات حشائش
١٨٨٠	١٦٠٠	١٣٤٥	١٠٣٥	مبيدات فطرية
٣٧٠٠	٣٠٧٠	٢٣٩٠	١٩١٠	مبيدات حشرية
١٣٢٨٠	٩٨١٠	٧١٨٥	٥٢٤٥	الاحتياجات الكلية
دولار أمريكي				

.. وأكثر مبيدات الحشائش احتياجاً هي مجموعة الترايزين ، وفي المبيدات الفطرية مركبات الداي ثيوكاربامات ، وفي المبيدات الحشرية المجموعة الفسفورية العضوية .

خامساً : الاعتبارات الواجب مراعاتها لاتخاذ قرار استخدام المبيدات في مكافحة الآفات

في الوقت الراهن زاد الاعتقاد ، بل الإيمان ، بضرورة استخدام المبيدات الكيميائية لزيادة إنتاج الغذاء ، وحماية صحة الإنسان والحيوان ، والحفاظ على الغابات ، وتحسين ظروف الحياة بشكل عام . وللحقيقة .. فإن المبيدات لها جوانبها الإيجابية التي تحقق الأهداف السابقة كلها أو بعضاً منها .. ومع ذلك .. تحدث هذه الكيميائية بعض الآثار الجانبية غير المرغوبة ، مثل : التأثير الضار على البيئة وصحة الإنسان والحيوان ، بالإضافة إلى التأثيرات التي تظهر على المدى الطويل ، والتي قد يصعب حلها .

ومن المعروف أن المبيدات المستخدمة عبارة عن مواد كيميائية سامة . ورغم نباهين سمية المركبات ، إلا أنه لا يوجد مبيد كيميائي واحد يمكن اعتباره غير ضار . ومن الصعوبة إيجاد توازن بين المنافع Benefits ، والمخاطر Risks من جانب آخر ، فلكل من هذه الجوانب اعتباراتها ؛ ولذا يصعب اتخاذ القرار وسط هذه الظروف البالغة التعقيد . ويبقى الحل دائماً في اتخاذ القرار الخامس المدروس مع محاولة تحقيق التوازن بين المنافع والمخاطر ..

وفيما يلي أهم الاعتبارات المحددة لاتخاذ القرار

Economic Considerations

١ - الاعتبارات الاقتصادية

يدعم أهمية وضرورة استخدام المبيدات في مكافحة الآفات ارتفاع نوعية وكمية الغذاء الناتج من المحاصيل المختلفة بعد استخدام هذه الكيميائية ، حيث لوحظ تضاعف إنتاج البطاطس بعد التوسع في استخدام المبيدات ، ولو أن استنباط الأصناف الجديدة يلعب دوراً في هذه الزيادة ، إلا أن الفضل الأكبر نسب إلى مكافحة نطاطات البطاطس ، وخنفساء الكلورادو ، وأمراض البطاطس في ذلك الوقت . وفي الولايات المتحدة الأمريكية أدت مكافحة دودة جذور الذرة وظهور مبيدات الحشائش الفعالة إلى إحداث ثورة في إنتاج الذرة كمّاً ونوعاً . كما أدت مكافحة آفات القطن والدخان والمواالح والفواكه المتساقطة الأوراق إلى زيادة الإنتاج ، وخفض تكلفة الوحدة الإنتاجية . وعموماً .. فقد أوضحت تقديرات الولايات المتحدة الأمريكية في مجال الزراعة أن عائد المصروف بما قيمته دولار واحد - من المبيدات يبلغ حوالى ١ - ١٠ دولار ، ويختلف هذا العائد باختلاف الظروف . وقد أشار Pimentel عام (١٩٧٣) أن كل دولار يصرف في المبيدات يعطى عائداً يصل إلى حوالى ٣ دولارات ، بينما أوضح Heady عام (١٩٦٨) أن هذا العائد يصل إلى ٤ دولارات مع استخدام نظم الحاسب الآلى .

وقد قامت منظمة الصحة العالمية (WHO) بإجراء بعض الدراسات عن العائد الاقتصادي

للمبيدات ، وذلك أثناء جهودها لاستئصال الملاريا ؛ ووصلت إلى تحديد عدد الأيام التي يعاني منها البشر من هذا المرض ، وأطلقت عليها أيام المرض ، ثم أدخلتها في معادلة لحساب أيام العمل خلال برامج استئصال المرض .

وهناك بعض الحقائق التي تقلل من التأثير الاقتصادي للإنجاب ، فقد لوحظ مثلاً ظهور العناكب الحمراء — كمشكلة خطيرة — عقب استخدام الـ D.D.T. لمكافحة فراشة التفاح . كما أن أمراض الأوراق لم تظهر كمشكلة لمرارعي التفاح إلا بعد استخدام المبيدات الحديثة . وقد ارتفعت نسبة تكلفة المبيدات الكيميائية في الإنتاج الزراعي في الولايات المتحدة الأمريكية من ١٪ عام ١٩٥٥ إلى ٤.٦٪ في عام ١٩٦٨ .

Health Considerations

٢ - الاغيارات الصحية

علاقة المبيدات بصحة الإنسان لها جانبان إحداهما إيجابي ، والآخر سلبي . وتعتبر جميع المبيدات — وبدون استثناء — مركبات سامة للإنسان والحيوان ، وإن تفاوتت درجات السمية بشكل نسبي . وقد تمت دراسة مستوى سمية هذه الكيميائية على عدد محدود من حيوانات التجارب . وتبنى معظم التوقعات على التجارب التي تجري على الفئران وبعض أنواع الحيوانات الأخرى في المعمل . وتستخدم هذه الدراسات كدليل على مدى خطورة سميتهما للإنسان والحيوان . ورغم وجود كثير من أوجه التشابه بين حيوانات التجارب والإنسان ، إلا أنه توجد بعض الاختلافات الهامة بينهما ، خاصة في عمليات التمثيل . وإذا كانت التأثيرات المباشرة هي الهدف ، فإن الأمر يبدو في غاية الساطة ، ولكن ليس هذا هو المقصود . وتتناول الطرق الحديثة للاختبارات تعريض الإنسان للكيميائيات الشائعة والحديثة عن طريق الغذاء والهواء المستنشق والماء ، ودراسة تأثير التعرض لهذه الكيميائية على المدى الطويل . وقد أظهرت الدراسات الحديثة في هذا المجال التأثير المزمن لمخلفات الزئبق على المستهلك ، وانتقال التأثير إلى أبنائه من بعده ، وكذا ثبت تأثير مركب (DES) Diethylstilbestrol على حدوث سرطان المهبل لإناث الجيل التالي بعد تعريض جيل الآباء هذا المركب ، وأيضاً ظهور بعض تأثيرات التشوه الخلقي لمركب Thalidamide .

ونحن هنا نشير إلى أهمية التحفظ والحذر في هذه الاختبارات التي تؤثر على حياة الإنسان .

ومازالت الإحصائيات والبيانات المرتبطة بتأثير المبيدات على الصحة العامة غير مخفية ، بالمقارنة بالتعداد الكلي ، كما أن الأمراض الناشئة عن المبيدات ليست هي المشكلة الرئيسية ، ولكن تكمن الخطورة في الأمراض التي تصيب العاملين في مصانع تجهيز مستحضرات المبيدات ، وكذلك القائمين بالتطبيق الميداني ، والعاملين في الحقول المعاملة والموتة . كما قد تقع أهمية المبيدات بالنسبة

للصحة العامة في حالات الانتحار وحوادث التسمم العرضي ، خاصة بالنسبة للأطفال ، وجميعها حالات أعمال لا تسجل تحت قسم الإضرار بالصحة .

ولعل أكثر الأمور خطورة هي ثبات متقيات بعض المبيدات في الأنسجة الدهنية لجسم الإنسان ، مثل : الـ د . د . ت ، والدلترين ، والمبتاكلور أيوكسيد ، وإمكانية إفراز هذه المركبات ونواتج تحللها في لبن الأم بمستوى عال عن الحد الآمن المسموح بتواجهه ، وذلك رغم أن مستويات التعرض لهذه المبيدات قد تكون غير ضارة .

وحتى الآن لا يوجد وضوح كامل عن مدى تأثير المبيدات المستخدمة في إحداث السرطان ، أو التشوهات الخلقية عند مستويات التعرض في الغذاء أو البيئة ، أو مدى تأثيرها غير المرغوب على الحساسية Allergenic . وقد تحدث مثل هذه التأثيرات على نسبة بسيطة من التعداد البشري ، ومع ذلك فهي تقبل العديد من التفسيرات . فقد أصيب البعض بالربو في وجود مركب الدياكلوروفوس الشديد السمية والتطاير ، كما أصيب البعض الآخر بالصداع نتيجة للتعرض لمبيد الـ د . د . ت . وقد تسبب بعض المبيدات الفطرية والحشائشية مشاكل لجلد الإنسان .

وتظهر الآثار السلبية على صحة الإنسان نتيجة استخدام المبيدات بأسلوب غير واعي في الدول النامية ، وعلى الجانب الآخر .. لا يمكن إغفال مدى تأثير اكتشاف المصادات الحيوية على الصحة ، ودور المبيدات الحشائشية (التراي أزين) في زيادة إنتاج الذرة ، ودور الـ د . د . ت في خفض تعداد الحشرات الناقلة للأمراض الإنسان ، حيث أصبحت الملاريا من الأمراض القليلة الانتشار ، كما انعدم وجود مرض الحمى الصفراء في دول العالم المتقدم . وهناك ملايين البشر في الدول النامية بقارات آسيا وأفريقيا وأمريكا اللاتينية تتمتع بصحة جيدة ، وتدين بالفضل لمركب الـ د . د . ت . وتستخدم المبيدات على نطاق واسع في أمريكا الشمالية للقضاء على البعوض ، الأمر الذي أدى إلى انخفاض كبير في مستوى حدوث المرض داخل المناطق المعاملة . ومن هنا تصعب المفاضلة كمياً بين المنافع والمخاطر من جراء استخدام المبيدات .

Aesthetic Considerations

٣ - الاعتبارات الجمالية

رغم صعوبة اتخاذ قرار استخدام المبيدات لأسباب صحية أو اقتصادية ، فإن المنافع والمخاطر تكون قاصرة إذا كان الغرض ائخذ للاستخدام هو الاعتبار الجمالي فقط . فقد يهيم البعض بوجود منطقة حشائش خضراء ، أو منطقة عشبية للجولف ، بينما يرى البعض الآخر أنه يمكن الحصول على المياه من باطن الأرض في هذه المناطق ، أي أن التناقض في نوع المبيد المستخدم لتحقيق الهدف المطلوب يعتمد أساساً على الرؤية الفردية .

وقد تعطى الاعتبارات الجمالية إلى حد ما معايير اقتصادية . وعلى سبيل المثال .. فإن تكلفة

إحلال أشجار الدردار Elm Trees التي يصل عمرها إلى ٥٠ عاماً قد تزيد عن تكلفة إزالتها . ولعل الحفاظ على الأشجار للنواحي الجمالية ، أو بغرض التظليل قد يكون أكثر اقتصادية من استخدام المبيدات الباهظة التكاليف لحقن هذه الأشجار ، منعاً للمرض الذي يصيب هذه الأشجار ، أو لإبادة خنافس القلف التي تنقل هذا المرض ، كما أنها أفضل من ترك هذه الأشجار تموت ، ثم تم إزالتها . وتتساقط أوراق أشجار الظل عدة سنوات متتالية نتيجة لتعرضها للإصابة بفراشة الغعر Gypsy moth التي تؤدي إلى موت هذه الأشجار في النهاية . ومن المفيد في هذه الحالة استخدام مبيدات قليلة التكاليف نسبياً لمكافحة هذه الحشرة ، وهي عملية أكثر اقتصادية من ترك هذه الأشجار تموت في النهاية .

٤ - الاعتبارات السياسية

Political Considerations

رغم أن المبيدات تعتبر من أهم عناصر النظام الإنتاجي في الدول المتقدمة ، إلا أنها ذات تفاعلات إيجابية وسلبية على البشر ، ولذا يقال إنها ذات أهداف وأبعاد سياسية . وقد أشار سيرونستون تشرشل إلى الدور الذي لعبه الـ د.د.د.ت في وقف الموجة الوبائية لحمى التيفود التي تعرضت لها قواته عام ١٩٤٤ ، حيث إنها المسحوق الإعجازي Miraculous DDT Powder . وبعد عشرين عاماً أشارت Carson إلى الـ د.د.د.ت بأنه إكسير الموت Elixir of Death .

وينقسم الرأي السياسي لاستخدام المبيدات إلى معسكرين ، حيث تعتمد درجة نشاط كل معسكر على الوسائل المتاحة لديه لإقناع الرأي العام . وعموماً .. فإن رجال الزراعة والغابات ومسؤولي مصانع المبيدات يؤيدون استمرار استخدام المبيدات ، وأحياناً يطالبون بزيادة معدل الاستخدام ، ويعتمدون في ذلك على العائد الذي تحققه هذه الصناعة المتطورة ، وفي قدرة هذه المواد على حفظ الغابات ، وعلى زيادة الإنتاج الغذائي . وعلى الجانب الآخر يقف المعسكر الآخر الذي ينادي بوقف استخدام المبيدات ، والذي يتمثل في منظمات البيئة وجميع الهيئات المعنية بالقضاء على التلوث أنها كان . وتنادى هذه الجماعة بإمكانية الحصول على الغذاء الكافي دون المبيدات ، حتى لو كانت كمية الغذاء أقل منها في حالة استخدام هذه السموم ، إلا أنها تظل عند مستوى الكفاية ، حيث تشير الإحصائيات إلى أن المبيدات ، خاصة الثابتة مثل : الـ د.د.د.ت وغيره من المركبات الأخرى ، وكذا الكيمياءات التي لا تتحلل بيولوجياً ، قد أحدثت ضرراً بالغاً في حياتنا الطبيعية ، وأن استمرار استخدامها هو عملية إفساد للبيئة . ولعل المعارضين لاستخدام المبيدات يبرزون دائماً بعض الحقائق عن مخاطرها تجاه الصحة العامة ، كما أن إمكانية ظهور التأثيرات السرطانية والتشوهات الخلقية أمر وارد ، ولا يمكن تجاهله ، ولذا فإن آراهم قد تجد صدى لدى العاملين في ميدان الطب والصحة العامة ، وبين المثقفين والبسطاء أيضاً ، ومع ذلك .. فقد تواجه هذه الآراء بمعارضة أمام بعض الحقائق ، منها ندرة حدوث هذه الأخطار في الولايات المتحدة الأمريكية . وعموماً .. فإن الحاجة للتوسع في استخدام المبيدات للموقاية من الأمراض لم تعد أمراً وارداً ، ولو أن منظمة الصحة

العالمية مازالت تؤيد التوسع في برامج استخدام المبيدات في معركتها الضارية ضد ناقلات مسببات الأمراض التي تسود العالم .

وعموماً .. فإن السياسة تتدخل في مجال استخدام المبيدات ، سواء على المستوى المحلي أم الإقليمي أم العالمى . فمثلاً استخدمت مسقطات الأوراق في فيتنام لقتل الحشرة ، وإجبار المقاتلين على التسليم ، بدلاً من استخدامها لمكافحة الحشائش على الطرق السريعة ، كما انخفضت مشكلة الأمراض التي ينقلها العوض نتيجة لمجابهته في أماكن التوالد . وفي دول أخرى مازالت الوسائل البيولوجية فعالة لمكافحة معظم الآفات الضارة . ومن هنا فإن المعضلة السياسية تمثل الاعتبار الأول في اتخاذ القرار .

وقد تستخدم المبيدات كسيلة استراتيجية للضغط على الحكومات من قبل الدول التي تحتكر صناعتها ، وتتساولى في ذلك مع استراتيجيات إمداد الدول بالسلاح والمال .

Environmental considerations

• — الاعتبارات البيئية

عرف قاموس Webster البيئة بأنها عبارة عن معقد للعوامل المناخية والأرضية والحوية التي تتفاعل مع الكائن الحي أو المجتمع البيئي ، وتحدد شكله وحياته وبقائه . وحقيقة فإن المبيدات قد قُتلت من غزو كل جزء على سطح الكرة الأرضية . ويكفى للدليل على ذلك أن نذكر أنه تم استهلاك أكثر من ٢ بليون رطل من المبيدات عام ١٩٧٥ ، وبعضها كان ذا سمية ملحوظة على مدى واسع من الكائنات الحية ، وبالتالي لا يمكن لأى فرد تجاهل التأثيرات التي يمكن أن تحدث في البيئة .

وعلى الرغم من استخدام المبيدات منذ عشرات السنين ، إلا أن تأثيراتها البيئية لم تكن محل دراسة أو اهتمام إلا في السنوات الأخيرة لسببين رئيسيين ، الأول : أن عدد المبيدات المستخدمة كان محدوداً ، والثاني : قلة كمية المبيدات المستخدمة ، علماً بأنها كانت على درجة عالية من الخطورة (الزرنيخات - الفلوريدات - مركبات الزئبق) ، بالمقارنة بالمبيدات المستعملة حالياً .

وقد اختلف موقف المبيدات منذ ظهورها حتى الآن من حيث زيادة عددها ، واتساع نطاق استخداماتها . فقد تطورت مبيدات الحشائش التي يمكن استخدامها لمكافحة أمراض المجموع الخضري والثمار والمكافحة الطحالب ، والنباتات ، والحشرات . وبعضها يتميز بتخصص التأثير ، والبعض الآخر يتصف بقدرته على قتل مدى واسع من أنواع النباتات والحيوانات (عدم التخصص) ، بالإضافة إلى ظهور مبيدات القواقع ، Piscicides ، والطيور ، Avicides ، والقوارض Rodenticides . ومن هنا فإن يمتنا قد تعرضت لقذائف هائلة من هذا الكم الهائل من المبيدات السامة .

ويمكن القول إن معظم التكوينات البيئية تتركز حول نظام ييشى مائى ، وإلى حدما نظام ييشى غائى ، وبالتأكيد تأتى معظم الونائى التي تظهر تأثير المبيدات على الكائنات الحية غير المستهدفة من

هذه المجتمعات . وقد يكون هذا خطأ جسيماً ، حيث يتحيز معظم علماء البيئة المهتمين بدراسة هذه التأثيرات في اختيار المجتمعات الحية مجال الدراسة . وعلى العكس من ذلك .. يهتم معظم المشتغلين بنظم المحاصيل بتقدير التأثير على الأنواع المستهدفة . ويؤخذ في الاعتبار أحيانا التأثيرات الجانبية على الكائنات الحية غير المستهدفة ، وخاصة في السنوات الأخيرة .

ولقد تركزت معظم المشاكل البيئية المرتبطة بالمبيدات حول الـ د . د . ت وغيره من المبيدات الكلورونية العضوية التي تنصف بالنبات . وتؤدي هذه الكيمائيات أحيانا إلى قتل الأسماك عند استخدامها في المناطق المائية ، كما أن تركيزاتها في بعض الطيور الجارحة (المفترسة) قد تزيد بدرجة تكفي للتأثير على معدل تكاثرها ومدى اكتمال نمو صغارها . وإلى الآن لا توجد نتائج وبيانات دقيقة في هذا الصدد ، ولسوء الحظ فإن معظم النتائج تتناقض فيما بينها .

وحتى عام ١٩٧٠ ، فإن كثيراً من طرق التحليل الكيميائي لتقدير مستوى الـ د . د . ت ونواتج تحمله لم يكن بالدقة الكافية ، وبالتالي فشلت مثل هذه الطرق في تقدير مدى تلوث البيئة بهذه المركبات . وقد توقف حديثاً استخدام الـ د . د . ت والمركبات القريبة له في كثير من دول العالم . ولم يحدد التأثير البيئي الخطير على المدى الطويل لكثير من المبيدات ماعدا مركبات الزئبق التي يرجع معظم التلوث البيئي بها إلى استخدامها في مكافحة الآفات .

وتتصدر المشكلة في هذه الدراسة إلى تعريف وتحديد البيئة التوزجية ، وفي تقدير مايمكن إبرازه بشكل معنوي أولاً ، ثم تقدير تأثيره ثانياً . فمثلاً .. من المعروف أن استخدام مبيد مثل الفنتروثيون على مساحة ٥ ملايين فدان من الغابات سوف يؤدي إلى إبادة عديد من الحشرات وبعض الطيور ، ومن المحتمل أن يقضى على الأسماك . وسوف يستعيد النوع المستهدف من الآفات — وهو دودة الصنوبر — مستواه العددي بعد عدة أشهر . وقد لوحظ موت حوالي ١٩٧٥ مليون طائر عند معاملة ١٥ مليون فدان من الغابات في مقاطعتي نيويورك ، وكويك بكندا ، وذلك عند مكافحة دودة الصنوبر . وقد أوضحت النتائج في السنوات السابقة تباین مستوى نأثر الأنواع المختلفة . وتظهر نتائج الحصر قبل وبعد المعاملة اختلافات واضحة في بعض الحالات ، ولكن عند أخذ المجموع في الاعتبار تصل هذه الاختلافات إلى أقل من طائر واحد/ فدان . ولنا أن نتعجب كيف أن حماية الغابات باستخدام المبيدات قد تكون — من الوجهة البيئية — أمراً غير مرغوب فيه نتيجة لاختلال تعداد سكانها من الطيور والحيوانات .

وقد لفت Lord عام (١٩٤٩) الأنظار إلى الدور الذي تلعبه الحشرات النافعة في البيئة الزراعية ، وليس هناك شك في أن المبيدات الحديثة تحدث خللاً رهيباً في التوازن الطبيعي بين الآفات وأعدائها الحيوية ، ولا يتفق الخبراء تماماً مع هذا الرأي . والبعض يؤيد استيراد وأقلمة الطفيليات والمفترسات لتقليل مشاكل الآفات ، وهو الرأي المرجح ، بينما يناصر ويؤيد علماء البيئة أهمية تنوع واختلاف الأنواع كشرط أساسي لثبات المجتمعات . ولنا فقد وضعوا بعض الخطوط الإرشادية لتعداد

الأنواع ، وذلك لتحديد تركيب المجتمع الثابت . ويظهر هذا التركيب في كندا والولايات المتحدة الأمريكية ، ويرجع ذلك إلى استخدام نسبة ضئيلة من مساحة الأرض للإنتاج الزراعى .

وحتى الآن لم تحدد بوضوح الاعتبارات البيئية المتعلقة بتسجيل وتداول المبيدات . ولعل الاستخدام غير الرشيد للمبيد قد أحدث بعض المظاهر البيئية المؤقتة غير المرغوبة . ويجب أن نتذكر دائماً أن الطبيعة ليست ساكنة أو مستقرة ، وأن الحفاظ على التوازن الطبيعي هو الصراع الدائم والأزلى الذى لاينتهى بين المجتمعات الحية . وهناك حقيقة مؤكدة تتمثل فى إن المبيدات قد أضافت عنصر آخر فى هذا الصراع ؛ مما أدى إلى قلب التوازن مؤقتاً . ويمكن القول إن أى تغير يبدو سيئاً ، وذلك إذا سلما بأن التطور قد وصل إلى مرحلته المثالية . والبيئة التى أضربت فى السنوات السابقة لايمكن إرجاعها لحالة التوازن الأولى فى زمن قصير ، ولكنها تحتاج لمجهودات مضنية خلال مدد طويلة تماثل أضعاف الفترة التى حدث خلالها التلوث .

Psychological Considerations

٦ - الاعتبارات النفسية

قد تكون لاستعمال المبيدات آثار نفسية إيجابية أو سلبية . فهناك بعض التحذيرات التى تشير إلى خطورة هذه المركبات على الطبيعة والإنسان ، وبالتالى يلزم تجنبها . ولتأكيد هذا الشعور فقد عمد البعض إلى التصح بشراء الغذاء الذى أطلق عليه الغذاء الطبيعى . وغالباً ماتعرض المنتجات الغذائية التى تحوى بقايا المبيدات ويفاضل بينها وبين المنتجات الجذابة الحالية منها فى المحال الكبرى . ويفضل الناس هذه المنتجات عن مثيلها التى تحوى آثاراً للمبيدات بالرغم من غلو ثمنها .

وهناك رد فعل آخر مختلف .. فوجود الديدان الخضراء بالسلطة أو الخنافس فى علب الطماطم المحفوظة أو يرقات ذات الجناحين فى معلبات التفاح يؤدى إلى عدم شراء وتناول هذه الأغذية ، بينما تؤدى المبيدات إلى التخلص من هذه الظواهر ، مع إعطاء شعور بالرضا بالرغم من احتمالات حدوث الضرر . وهى تشبه فى ذلك المعالجة الطبية الشككية والنفسية لمن يلفظ أنفاسه الأخيرة دون أمل .

Moral Considerations

٧ - الاعتبارات الأخلاقية

ليس سراً أننا نعيش فى عالم يعانى من الجوع ونقص الغذاء . وتختلف درجة الجوع من منطقة لأخرى . ويمكن القول إن ثلث مجموع البشر فى العالم يتجة إلى حجرات النوم أو إلى الراحة وهو يعانى من الجوع . وتعمل الأمم المتحدة من خلال منظمتهما الخاصة بالأغذية والزراعة (FAO) على حل مشكلة الجوع فى العالم ، وهى تمتلك مراكز بحثية فى مناطق متفرقة من العالم بغرض تحسين إنتاج الغذاء ، وذلك من خلال استنباط بعض الأصناف ذات الغلة الإنتاجية العالية ، وكذا تحسين عمليات الإنتاج . ورغم الثورة الخضراء التى تزيد من إنتاج الغذاء ، إلا أن الهوة مازالت واسعة بين الإنتاج والاحتياجات ، نظراً للزيادة الرهيبة فى تعداد السكان .

وى ظل هذا الصراع والتنافس تلعب المبيدات دوراً هاماً . وقد احتل ميدان د . د . ت مرتبة

عالية في هذا الخصوص ، حيث نجا ملايين البشر من وطأة الأمراض بعد اكتشافه وقضائه على معظم الحشرات الناقلة للأمراض . وقد انخفضت حدة مرض الملاريا ، والتيفوس ، والطاعون ، والحمى الصفراء بعد استخدام الـ د . د . ت ، حيث نجا كثير من الأطفال من الموت المحقق ، كما طال عمر ملايين البشر ، خاصة في القارات ذات الكثافة السكانية العالية ، مثل قارات آسيا ، وأفريقيا ، وأمريكا اللاتينية .

ولقد لعبت المبيدات دوراً هائلاً في تحسين الإنتاج الزراعي . فهناك كثير من الحالات الموثقة التي تشير إلى زيادة إنتاج المحصول نتيجة مكافحة الحشائش والحشرات والأمراض والطيور والقوارض باستخدام المبيدات . وهناك حقيقة تشير إلى أن معظم محاصيلنا الغذائية ضعيفة بيولوجياً ، بحيث لا يمكنها المنافسة في الظروف البيئية الطبيعية دون إضافة مخصبات أو وقايتها من الآفات ، وتختار معظم المحاصيل التي تمثل العمود الفقري لإمدادنا الغذائي لإنتاجيتها العالية ، ولظهورها الجذاب ، وقيمتها الغذائية . أما قدرتها البقائية تحت الظروف المغيرة ، فتأتي في المرتبة الثانية . وقد استخدمت الثورة الخضراء أصنافاً يعتمد إنتاجها العالي على استخدام المبيدات لمكافحة الأمراض والحشرات والحشائش ويعتبر الأرز أهم نبات غذائي عالمي . ويتعرض للإصابة بحوالي ٧٠ نوعاً من الحشرات ، منهم حوالي ٢٠ نوعاً تعتبر آفات خطيرة في معظم مناطق إنتاج الأرز بالعالم ، وتدخل مكافحة الآفات كجزء من العملية الإنتاجية في برامج انتخاب الأصناف ، ولذا تفقد الأصناف المختارة قدرتها على مجابهة الآفات في غياب المبيدات ، ومن هنا اتجهت الأنظار الآن لانتخاب أصناف مقاومة لبعض الآفات . وقد كان معدل نجاح استنباط هذه الأصناف الجديدة أعلى في حالة الأصناف المقاومة للأمراض ، بالمقارنة بميلتها المقاومة للحشرات .

ويختلف المبادئ الأخلاقية من استخدام المبيدات تبعاً لمدى الاقتناع الشخصي ، حيث أدى دورها في تحسين الصحة العامة إلى زيادة تعداد البشر في العالم ، بحيث أصبحت هذه الزيادة أكبر من الغذاء المتاح . كما يواجه استخدامنا للمبيدات بهدف زيادة الإنتاج الغذائي بصعوبة أخرى وهي زيادة تعداد السكان . وقد يؤدي اعتمادنا على المبيدات إلى وجود إحساس خادع بالأمان ، ذلك أنه في غياب المبيدات قد تواجه هذه المزروعات بتدمير كامل . ولذا .. فإنه من الضروري خفض الزيادة في تعداد سكان العالم ، حتى يمكن أن نجد الطعام الكافي لكل فم . وينبغي البعض في إمكانية إيقاف استخدام المبيدات في مجال الصحة العامة ، أو التخلص من دور ومساهمة هذه الكيميكاليات في غذاء الإنسان . ولعل الاقتراح الأخير أكثر قبولاً .

Safety Considerations

٨ — اعتبارات الأمان

تمت مناقشة عناصر الأمان لصحة الإنسان في الجزء الخاص بالاعتبارات الصحية . ونعرض هنا إلى نقطتين رئيسيتين هما : أمان الطرق السريعة ، والحرث . فوجود الخضرة في الطرق السريعة أمر هام للغاية ، كما أن إزالة الحوات الخضرية عند تقاطع الطرق وعند العلامات المميزة لها يضيف جواً من

الأمان لساقي السيارات . وينطبق ذلك على السكك الحديدية ، حيث إن وضوح الرؤية في التقاطعات ، وخاصة غير المجهزة بأجهزة إشارات ضوئية ، يساعد على الأمان . وفي الجانب الآخر قد يؤدي وجود الحشائش على جانبي الطرق أو بين خطوط السكك الحديدية إلى إشعال الحرائق ، إما نتيجة لجفاف الحشائش وسهولة اشتعالها بفعل الشرارة الناتجة من احتكاك العجلات بقضبان السكك الحديدية ، أو نتيجة قذف أحد الركاب أو أحد العابرين لسيجارة مشتعلة ، دون أكثر ، ومن هنا تكمن أهمية مكافحة الحشائش . والسؤال المطروح هو : أى الوسائل يمكن أن تحقق هذه الغاية ؟ وقد يكون تقطيع الحشائش وإزالتها بالوسائل الميكانيكية أمراً ممكناً ، ولكنه أكثر تكلفة من استخدام المبيدات الحشائشية . وتعتبر حرائق الغابات أمراً بالغ الخطورة . وقد يرجع ذلك إلى تساقط الأوراق طبيعياً ، أو بفعل الحشرات . وتعتبر حشرة براعم الصنوبر من أهم الحشرات المسببة لذلك ، أو نتيجة موت الأشجار .. ولذا يلزم استخدام المبيدات للقضاء على هذه الحشرات ، كما يجب الاستمرار في استخدام مبيدات الحشائش تجنباً لانتشار الحرائق .

سادساً : تاريخ استخدام المبيدات في مصر

إن تاريخ استعمال المبيدات في مصر يعتبر نموذجاً فريداً لدى الالتجاء للمبيدات كسلاح أساسي في مكافحة الآفات بزيادة مضطردة عاماً بعد عام . فحتى عام ١٩٥٠ كانت كل المساحة المعاملة لا تتعدى ٢٠٣,٠٠٠ فدان قفزت إلى ٣٠٠,١٥٠ فدان عام ١٩٦١ ، ثم إلى ٦,٤١٧,٠٠٠ فدان عام ١٩٧١ . ويزيد هذا الرقم قليلاً الآن . ويلاحظ أن ٧٠٪ من احتياجات مصر من المبيدات توجه لمكافحة آفات القطن ، والباقى على آفات الحضر والفاكهة ، بينما أوقف استخدام المبيدات لمكافحة ثاقبات الذرة نتيجة لنجاح مكافحة عن طريق نفاذ الإصابة بتعديل ميعاد زراعة الذرة . ومنذ عام ١٩٥٦ حتى ١٩٦١ كانت مكافحة آفات القطن تعتمد على التوكسافين ٦٠٪ ، وذلك بعد أن كانت المعاملة في الخمسينات تعتمد على التنفير بالكونن دست ، والكبريت ٤٠٪ ، وال د. د. ت. ١٠٪ ، وال BHC ٢٥٪ ، ثم حدثت الكارثة عام ١٩٦١ حينما فشل التوكسافين ضد دودة ورق القطن بعدما اكتسبت صفة المقاومة العالية من تكرار استخدام المركب بدون خطة مدروسة . وتم إدخال المركب الفوسفورى « الدبتركس » على عجل لإنقاذ ما يمكن إنقاذه من محصول القطن ، وتلا ذلك استخدام المبيد الكارباماتى « السيفين » . وسرعان ما تكونت سلالات من الحشرة مقاومة لفعل المجموعات الثلاث : الكلورينية ، والفوسفورية ، والكاربامات . ومازالت نعالى من هذه الظاهرة حتى الآن ، مما دعا العلماء إلى استخدام مخاليط المبيدات مع بعضها وتقويتها المنشطات . وعادت الكرة مرة أخرى ، وكونت الحشرة سلالات مقاومة للمخاليط . وفي عام ١٩٦٥ تم إدخال المركب الفوسفورى الجهازى « النوفاكرون » ، أو « الأزودين » ، ثم خلط الأندرين بالبدرين . ولم تدم فعالية هذه المركبات أكثر من ٣ - ٤ سنوات عندما استخدم النوفاكرون لمكافحة جميع الآفات على جميع المحاصيل ، وبذلك تأكد العلماء من خطورة الإسراف في

استخدام المبيد الواحد لعدة سنوات . وأوقف النوافكرون بعدما فقد فاعليته تماماً في مصر ، وهذا يوضح مدى خطورة الاستمرار في مجال المبيدات .

وفي عام ١٩٧٢ أدخلت وزارة الزراعة المصرية المبيد الفوسفوري « الدورسيان » جنباً إلى جنب مع المبيدات الفوسفورية « الفوسفيل ، والسيلوين ، والسترولين » نتيجة لظهور المقاومة لمعظم المبيدات التي كانت موجودة آنذاك ، وعندما ظهرت المقاومة ، وقلت فاعلية هذه المركبات أدخل « التمارون » منفرداً ومخلوطاً مع « الجوازثيون » ، ثم « الجاردونا » ، وبعده المركب الكارباماتي « اللانيت » . وابتداء من عام ١٩٧٧ تم إدخال مجموعة البيثرينات المصنعة ، وكذلك خلط الدورسيان بأحد منظمات النمو الحشرية « الديميلين » . ومن حسن الحظ أن تعداد الآفات ، خاصة دودة ورق القطن وديدان اللوز ، انخفض منذ إدخال هذه المركبات بدرجة كبيرة ، بحيث أصبحت لا تمثل أى مشكلة على إنتاجية القطن . وما يؤسف له أن استخدام المبيدات بجميع أنواعها الفوسفورية والكاربامات ، والبيثرينات ، ومنظمات النمو ظل بنفس المعدل مع إجراء الرش الدوري في ميعاد محدد وثابت ، بصرف النظر عن الحد الحرج للإصابة من منطلق أن مكافحة ديدان اللوز عملية وقائية ، وهو أمر يدعو لإعادة النظر فيه .

ولأول مرة في مصر يوضع برنامج دوري لمكافحة آفات القطن روعى فيه تبادل استعمال المبيدات على أساس علمي مدروس ، بحيث لا يكرر نفس المبيد في نفس المكان خلال نفس الموسم ، أو في الموسم الذي يليه تفادياً لتكوين السلالات المقاومة للمبيدات ، خاصة البيثرينات المصنعة كما يلي :

الرشة الأولى دورسيان ، دورسيان + ديميلين ، لارفين (كاربامات)

الرشة الثانية البيثرينات المصنعة مثل : الديسيز — الريبكورد — سى سى إن — بايثرويد بوليثرين السوميسيدين — الميوثرين .

الرشة الثالثة والرابعة لانيت + ديميلين — كوراكرون — هوستاثيون — سترولين — سيفين تمارون كومي

وفي المساحات التي يظهر فيها نقص لدودة ورق القطن يستعمل في الرشة الرابعة الدورسيان ، أو الدورسيان + الديميلين .. أما قبل بداية الرش الدوري ، فيستخدم اللانيت مخلوطاً مع الديميلين « دينيت »

وجدول (١ — ١٠) يوضح كميات المبيدات بالطن التي استخدمت خلال ١٩٧٠ — ١٩٧٥ (مأخوذ عن حسن عطية عام ١٩٧٧ في الندوة التي عقدت بجامعة الإسكندرية عن تنظيم استخدام المبيدات) والذي يتضح منه مدى ضخامة كميات المبيدات التي استخدمت في مصر خلال هذه الفترة . وتمثل مبيدات مكافحة آفات القطن النسبة العليا في هذا الخصوص . ووصلت النسبة المثوية لمبيدات ديدان اللوز ١ ، ٧٢٪ من مجموع الكميات التي تستخدم على هذا المحصول القومي .. ومن المؤسف أن مبيدات الحشائش لم تكن تحظى بالاهتمام في ذلك الوقت وحتى الآن .

وجداول (١ - ١١ ، ١٢) يوضح كميات مبيدات الآفات التي استخدمت في مصر في الفترة من ١٩٥٢ وحتى ١٩٨٤ بالطن المترى .. ويتضح من هذه الدراسة أن مجموع كميات المبيدات التي استخدمت في هذه الفترة بلغت حوالى ٦١٧٥٠٧ طن . ولقد زادت المبيدات من ٢١٤٣ طن عام ١٩٥٢ / ٥٣ إلى ٢٣٣٩٨ طن عام ١٩٦٠ / ٦١ ، ثم تلت ذلك زيادة طفيفة وصلت إلى ٣٠٦٩٩ طن عام ١٩٦٦ / ٦٧ ، وكانت أكبر كمية من المبيدات استخدمت في مصر حتى الآن تلك التي رشت في موسم ١٩٧١ / ٧٢ ، حيث بلغت ٣٥٢٥٩ طن ، تلاها نقص ملحوظ في الكمية في موسم ١٩٨٢ / ٨٣ ، حيث وصلت الكميات المرشوشة إلى ١٢٧٨٦ طن . ومن المؤسف معاودة زيادة استخدام المبيدات ، بالرغم من انخسار موجات الإصابات الحشرية وغيرها من الآفات على مختلف المحاصيل بما فيها القطن في المواسم التالية ١٩٨٥ - ١٩٨٦ ، حيث تقاربت من ٣٠٠٠٠ طن مرة أخرى .

جدول (١ - ١١) : تطور استخدام المبيدات في مصر في الفترة من ١٩٥٢ وحتى ١٩٨٤ .

الموسم	كمية المبيدات بالطن* الموسم	كمية المبيدات بالطن
١٩٥٢ - ٥٣	٢١٤٣	٢٥٦٦٨
١٩٥٣ - ٥٤	١٦٢٧	٢٤٦٦٤
١٩٥٤ - ٥٥	٨٨٧١	٢٠٨٥١
١٩٥٥ - ٥٦	٩١٨٨	٣٥٢٥٩
١٩٥٦ - ٥٧	١٠٤٨٩	٢٦٣٤٤
١٩٥٧ - ٥٨	٨٠٧٥	٢٠٩١٠
١٩٥٨ - ٥٩	١٥٠٧٨	٢٦٩١٠
١٩٥٩ - ٦٠	١١٠٦٢	٢٧٠٥٦
١٩٦٠ - ٦١	٢٣٣٩٨	٢٥٥٩٣
١٩٦١ - ٦٢	٧٤٤٧	٢٨٣٤٠
١٩٦٢ - ٦٣	١٢٥٥٠	٢٦٠٧٤
١٩٦٣ - ٦٤	٢٠٩١٦	٢٢٧١٥
١٩٦٤ - ٦٥	٢١٩٥٨	١٩٠٤٦
١٩٦٥ - ٦٦	٢٨٦٣٦	١٨٧٧٨
١٩٦٦ - ٦٧	٣٠٦٩٩	١٢٧٨٦
١٩٦٧ - ٦٨	٢٨٩١٤	١٥٤٦٢

* مأخوذ عن أحمد عبد الجواد من كتاب المؤثر الدولي الثاني لتلوث التربة الزراعية وحمايتها من بقايا المبيدات (ديسمبر - ١٩٨٥)

جدول (١ - ١٢) : كميات مبيدات الحشائش والفطريات التي استخدمت في مصر في الفترة من ١٩٦٩ وحتى ١٩٨٤ بالطن المترى* .

السنة	المبيدات الفطرية	مبيدات الحشائش
١٩٦٩	٨٨٦	٨٢
١٩٧٠	٧٢٥٠	٦٦
١٩٧١	٦٦٨٤	٧٦
١٩٧٢	٨٥٤١	٢٢٢
١٩٧٣	٧١٤٥	٢٤٣
١٩٧٤	٢٤٢٣	٤٠٦
١٩٧٥	١٠٠٨٦	٨٢٧
١٩٧٦	١٠٧٢٣	١٩٥٥
١٩٧٧	١١٣٧٦	١٣٠٧
١٩٧٨	١٨١٠	٧٥٢
١٩٧٩	١٠١٩٠	٩٩٢
١٩٨٠	٨٨٦٢	٩٣٣

* مأخوذ عن أحمد عبد الجواد ١٩٨٥ من بحث منشور في كتاب المؤتمر الدولي الثالث لتلوث البيئة الزراعية وحمايتها من بقايا المبيدات بجامعة الرقازيق .

يتضح من هذين الجدولين ضخامة كميات المبيدات الحشرية المستخدمة في مصر ، وضآلة كل من المبيدات الفطرية ومبيدات الحشائش على وجه الخصوص . وفي الوقت الحالي تفاقمت المشاكل الناجمة عن انتشار الحشائش في الأرض الزراعية ، ونُدرة الأيدي العاملة ، ومن ثم تنادى مختلف الآراء الآن بضرورة التوسع المنروس في استخدام مبيدات الحشائش لزيادة إنتاجية المحاصيل المختلفة .

وتشير إحصائيات الهيئة المركزية للتعداد والإحصاء عام ١٩٨٥ إلى تناقص كميات المبيدات بوجه عام في الفترة من ١٩٦٩ حتى ١٩٨٠ بمقدار ٠,٥ ٪ ، بينما زادت المبيدات الفطرية (٩٨ , ٧ ٪) ومبيدات الحشائش (٨٣ , ١٧ ٪) . كما بينت الإحصائيات أن أسعار وتكلفة المبيدات الحشرية والفطرية خلال هذه الفترة زادت بمعدلات ٨,٥٩ و ٨٦ , ٤ ٪ على التوالي ، بينما نقصت تكلفة مبيدات الحشائش بمقدار ١,٥ ٪ . وتناقص الاحتياجات عاماً بعد عام يرجع للعديد من العوامل والمتغيرات .

ولقد تعرضت مصر لكارثتين : الأولى عام ١٩٦١ عندما حدثت الإصابة الوبائية بدودة ورق القطن وقضت على المحصول نتيجة لتكرار استخدام التوكسافين ، والثانية عام ١٩٧١ عندما تسمم الكثيرون من العمال والماشية نتيجة لحدوث ظاهرة السمية العصبية المتأخرة لمبيد الفوسفيل في قرية

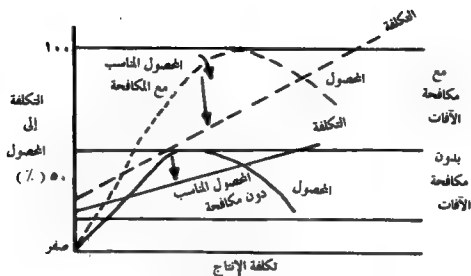
قطور (محافظة الغربية) ، وهنا يجب التنويه إلى ضرورة استيفاء جميع المعلومات الخاصة بالسمية الحادة والمزمنة وغيرها قبل التوصية باستخدام المركب ، فقد ثبت أن بعض الشركات تقدم مبيدات للاستخدام في البلاد الفقيرة والنامية ، دون أن تكون مستخدمة في البلد المنتجة (بلد المنشأ) كما حدث في حالة القوسفيل غير المسموح باستخدامه في أمريكا .

ويجب التنويه هنا إلى ما تلجأ له بعض الشركات أو الدول المنتجة للمبيدات من التصريح باستخدام المبيدات الشديدة الخطورة ذات السمية العالية تحت ما يعرف بالاستخدام المقيد ؛ أى مع اتخاذ الاحتياطات الكفيلة بتفادى التسمم . ويجب ألا تتخدع الدول النامية بهذا المنطق ، لأننا جميعاً نعرف صعوبة اتخاذ الاحتياطات ، مثل : الملابس الواقية ، والأقنعة ، والابتعاد عن أماكن المعاملة . ولقد تعرضنا في مصر لحالتين من هذا القبيل : الأولى خاصة بالمبيد الكلورينى الحلقي « الأندرين » بعد ما ثبت دوره السام ، وكذا إجهاض الحوامل من الإنسان أو الحيوان . وحدث نفس الشيء مع مبيد « الجاليكرون » الذى ثبت شدة فعاليته ضد يعض دودة ورق القطن ، وعلى العكس ثبت تأثيره الإيجابي في إحداد السرطانات ، وأخيراً وبعد ٢٥ عاماً من المعاناة من استخدام المبيدات الشديدة السمية وتلك غير المعروفة عنها أى شئ خاص بالسمية والضرر بدأت وزارة الزراعة المصرية بوضع الشروط والمتطلبات الضرورية الواجب توفرها قبل التوصية والتصريح باستخدام أى مبيد جديد في مصر ، مع الاهتمام بما يتبع في الدول المتقدمة مثل : الولايات المتحدة الأمريكية ، واليابان ، وإنجلترا ، وفرنسا وغيرها . وستعرض لهذا الموضوع بالتفصيل في باب آخر في هذا الكتاب .

ويهيب المؤلفان بالأخوة الزملاء العاملين في مجال مكافحة الآفات في الدول النامية ، وعلى وجه الخصوص الأشقاء العرب والأفارقة أن يتنبهوا للأساليب التى يلجأ إليها بعض تجار المبيدات للترويج لمركباتهم ، دون أى اعتبار لمصلحة بلادنا ومواطنينا . ولقد حان الوقت لوضع لائحة وقواعد التوصية واستخدام المبيدات على مستوى الدول العربية والأفريقية بما يحقق ضمان زيادة إنتاجيه المحاصيل ، والمحافظة على صحة الإنسان وحيواناته المستأنسة ، وبما لا يضر البيئة التى نعيش عليها ، والثروات التى حيانا الله بها دون سائر البشر .

وفي ختام هذا الموضوع نود أن نؤكد مرة أخرى على ضرورة استخدام المبيدات في مكافحة الآفات . ونستمر في ذلك طالما لا يوجد البديل .. ومن هذا المفهوم تجب المحافظة على المبيدات المتاحة حالياً ، واستخدامها بأسلوب علمى سليم من خلال برامج متكاملة تستخدم فيها المبيدات مع غيرها من الوسائل الأخرى والميكانيكية والتشريعية وغيرها .

ويوضح شكل (١ - ٦) الفرق في العائد عند مكافحة الآفات ، وعند عدم مكافحتها ، بالمقارنة مع التكلفة الفعلية .



شكل (١ - ٦) : الفرق في العائد عند مكافئة الآفات بالمقارنة مع التكلفة الفعلية .
وفيما يلي حصر لأهم مبيدات الآفات المستخدمة في مصر : الأسماء التجارية فقط :

أولاً : المبيدات الحشرية والأكاروسية

١ - المبيدات الحشرية

سومي أوليل	رييكورد	لانيت - نيودرين
أنثيو	سيمبوش	تيميك محب
زيت رويال	بوليترين	فيورادان محب
زيت معدني + ملاثيون	نيوريل	النهماكور محب
سومثيون	شير	فيديت محب - سائل
بازودين	فينوم	برمور
أنثيو	بايثرويد	فوليمات
ليباسيد	كراتيه	دلتانيت
ميرال	سيفا	أكتيليك
زيلوفين	فاستاك	دايمثوات
نكسيون	دورسيان	تمارون
زولون	كوراكرون	كاونتر محب
أكتيليك	بيرنكس	نوفاكرون
أورنوسيد	سيانو كس	هوستانيون
فولاتون	سيفين	أزودرين
فوستوكسين	ملاثيون	دهنيت
	جارودونا	نيودرين / سير

٧ - الموائد الأكاروسية

تديفول زيتي أو مسحوق	نيودان محبب	دى سى ٧٠٢
كلثين مسحوق أو زيتي	ديازينون محبب	بيرلين
كلثين/ دايثوات	سيفيدول	تمارون كومي
موروسيد	بريمسيد	لارفين
ديكوفول زيتي أو مسحوق	سيليكرون	بوليستار كومي
أكارين	توكتيون	سوميسيدين
كوميت	باسودين	ديميس
تديون	سيدبال	ميرثرين

ثانياً : الموائد الفطرية والنيماثودية

٩ - الموائد الفطرية

توب كوب	دايفولانون	فيتافاكس
ميلكول	داكونيل	فيتافاكس/ كابان
روبيجان	بلانتافاكس	باستياك بلاس
بالينال	بايكور	مونسرين
سانبول	بوتيك	كينوليت
تراي ميلتوكس فورت	توبسين	ريزولكس
كبريت ميكروني	ايمازليل	كيتازين
كوبراڤيت	سبورتا (بروكلوراز)	أثيرمول
برافو	مخلوط يوردو	كالكسين
سيستين إم إس	أكسي كلورور النحاس	سابرول
هوماي	أورا مانوب	اندار محبب
تراكوت	كومازين	هينوزان مستحلب
ملكول	كومابروب	بم
مونسرين/ كابان	بيراتوكس	كبريتات النحاس
أورثوسيد	كوبروكيم	سوميسكلكس
بنليت ثيرام	كوبروزان	رونيلا
فيتافاكس	مانكوبير	ريدوميل
يوبارين	كاراثين	دياثين م/ ٤٥
	موروسيد	مانكوزيب + تدايتون

بنليت	سوفريل	٢ ـ الميدات النيماتودية
بافستين	نمروء	تيميك محبب
أليسان	روييجان	فيورادان محبب ومستحلب
تكتو	افيوجان	النيماتور المحبب
مسحوق الكبريت	انتركول كوميى	الفايديت السائل
كوسيد	ديتارت	فيومارين
روفرال	فيجيليكس	النيماتون

الفصل الثاني

القواعد المنظمة لتسجيل وتداول الميادات

- أولاً : مقدمة
- ثانياً : بعض المسميات الخاصة بتسجيل الميادات
- ثالثاً : البيانات المطلوبة لتسجيل المياد
- رابعاً : التعليمات الخاصة بالاستخدام
- خامساً : قانون تداول الميادات المصرى

الفصل الثاني

القواعد المنظمة لتسجيل وتداول مبيدات الآفات

أولاً : مقدمة

من المؤسف حقاً أنه لا توجد قوانين تنظم استخدام مبيدات الآفات في مجالات الزراعة والصحة بالحجم والشكل والجوهر المفروض أن تكون عليه القوانين التي تمس بطريق مباشر صحة الإنسان وبيئته التي يعيش عليها في البلاد النامية والفقيرة . ولا نبالغ إذا قلنا نفس الشيء في مجال الأدوية وغيرها من الكيماويات المتداولة في شتى مجالات حياتنا العلمية . وللإنصاف نقول إنه توجد في كل دولة محاولات حادة لوضع هذه القوانين والقواعد ، ومتى وضعت لا تحترم ، مما يسبب كوارث ، مثال ذلك .. استخدام بعض السموم والأدوية على نطاق واسع ، دون أن يكون مسموحاً بتداولها أو حتى تسجيلها في بلاد المنشأ ، كما حدث في مصر عام ١٩٧١ من جراء إستخدام المبيد الفوسفوري « الفوسفيل » ، وكذلك « الجاليكرون » ، وعقار « الثالودوميد » في ألمانيا الغربية والعديد من مشتقات الفينيل وغيرها من المواد الهرمونية التي شاع استخدامها الآن بدعوى زيادة الإنتاجية أو الخصوبة ، دون مراعاة ، لآثارها الجانبية الضارة على صحة الإنسان وحيواناته المستأنسة .

ونتناول في هذا الفصل قواعد تسجيل أو إعادة تسجيل وتقسيم المبيدات ، مسترشدين بالقانون الفيدرالى الأمريكى الذى تسترشد به كل أو معظم الدول المتقدمة والنامية على السواء . ومن أولى البنود الهامة في هذا التشريع حظر بيع ، أو توزيع ، أو تصدير ، أو استيراد ، أو التعامل في أى مبيد للآفات غير مسجل ، سواء بين الأفراد بعضهم البعض ، أم مع الوكالات التجارية .

.. والمقصود بتقسيم المبيدات في هذا المجال هو كونه مبيداً عاماً أو مقيداً في الاستعمال . وهذا التحديد يجب أن يكون واضحاً من البداية قبل التسجيل ، مع ضرورة تقديم كافة التعليمات الخاصة بالتطبيق والتحذيرات والاحتياطات بما يفيد عدم حدوث ضرر جانبي في البيئة في حالة المبيد العام .

أما في الحالة المقيدة ، فقد ينص على ضرورة قيام المتخصصين باستخدام المركب تحت ظروف مقيدة ، خوفاً من حدوث حالات تسمم حاد عن طريق الجلد أو الاستنشاق ، مما يستدعى إشرافاً دقيقاً وصارماً . ومن البداية نقول إننا في مصر والدول النامية نتناول كثيراً في الحصول على

المعلومات الضرورية للمبيدات قبل التسجيل بحجة مرور المركب في عدة مراحل من التقييم المعلى والحظى قبل التوصية باستخدامه ، مما يسبب حوادث خطيرة ، لذلك نرى أنه لا يجب قبول أى مبيد للاختيار الأول قبل استكمال كل المعلومات الخاصة بالتركيب الكيماوى والصفات الطبيعية والكيماوية ، وسلوكه فى البيئة ، وسميته على الثدييات بكل أنواعها ، والآفات المستهدفة ، والاحتياطات الواجب مراعاتها عند التطبيق ، وغير ذلك من العوامل .

ثانياً : بعض المسميات الخاصة بتسجيل المبيدات

١ - حادثة Accident

يقصد بها أى حادث عرضى غير متوقع يضر بالإنسان أو بيئته بسبب استخدام أو وجود مبيد معين .

٢ - المادة الفعالة Active ingredient

(أ) فى حالة المبيد Pesticide الذى ليس له دور كمنظم للنمو أو مسقط للأوراق أو مزيل للزطوبة يقصد بها المادة الفعالة التى تقتل أو تعطر أو تمنع نمو الآفة ، أو تقلل من الإصابة بالآفة .

(ب) فى حالة منظمات النمو النباتية Plant regulator يقصد بها المادة التى من خلال فعلها الفسيولوجى والبيوكيميائى تسرع أو تؤخر من معدل نمو أو نضج النبات .

(ج) فى حالة مسقطات الأوراق Defoliants يقصد بها المادة الفعالة التى تستخدم للتخلص من المجموع الخضرى .

(د) فى حالة المواد المجففة Desiccants يقصد بها المادة التى تسرع من جفاف الأنسجة النباتية صناعياً .

٣ - الجرعة القاتلة النصفية الحادة عن طريق الجلد LD_{50} Acute dermal يقصد بها الجرعة الواحدة التى إذا استخدمت على الجلد معبراً عنها بالمليجرام/ كيلو جرام من وزن الجسم تسبب قتل ٥٠٪ من حيوانات التجارب تحت الظروف المحددة .

٤ - التركيز الحاد القاتل لنصف التعداد LD_{50} Acute هو تركيز المادة معبراً عنه بجزء فى المليون الذى يسبب قتل ٥٠٪ من حيوانات التجارب تحت الظروف المحددة للاختبار .

٥ - الجرعة القاتلة النصفية الحادة عن طريق الفم LD_{50} Acute oral تعنى الجرعة الواحدة التى تعطى عن طريق الفم لأى مادة معبراً عنها بالمليجرام/ كجم من وزن الجسم ، والتى

- تسبب قتل ٥٠٪ من الحيوانات المعاملة .
- ٦ - المركب الناتج من انهيار المبيدات Degradation product نتيجة لتحول المركب الأصلي بواسطة الوسائط الطبيعية الكيميائية أو الحيوية .
- ٧ - الانتشار Drift يعنى تحرك المبيد أثناء أو بعد المعاملة مباشرة بواسطة الهواء إلى مكان آخر غير مستهدف وصول المبيد إليه .
- ٨ - الفعالية Efficacy يعنى مقدرة المبيد عند التطبيق طبقاً للتعليمات الخاصة به على مكافحة أو قتل أو إحداث الفعل المطلوب منه على الآفة المستهدفة .
- ٩ - البيانات النهائية المطبوعة Final Printed labelling تعنى التعليمات والبيانات التى ستوضع على عبوة المبيد بوضوح تام ، خاصة الجزء الأمامى (واجهة العبوة ، وهو ما يعرف بال Front Panel) .
- ١٠ - الخطر Hazard يعنى الأثار الضارة التى قد تحدث من استخدام المبيد على الإنسان أو البيئة التى يعيش فيها .
- ١١ - المواد الخاملة Inert ingredient تعنى جميع المواد غير الفعالة فى مكافحة الآفات ، وإن كان لها بعض التأثير الطفيف ، مثل : المذيبات (الماء) ، والطموم (سكر - نشا) ، والمواد الحاملة لمساحيق التعفير (مثل بودرة التلك) ، والمواد المبللة ، والناشرة ، والمستحلبة ، والحاملة الغازية فى الأيروسولات .
- ١٢ - التركيز القاتل لنصف حيوانات التجارب عن طريق الاستنشاق Inhalation LC₅₀ يعبر عنه بالمليجرام لكل لتر هواء أو أجزاء لكل مليون جزء من الهواء .
- ١٣ - التسرب Leach يعنى العملية التى عن طريقها يتحرك المبيد المضاف إلى التربة مباشرة أو بطريقة غير مباشرة (التلوث) إلى الأعماق ، أو نتيجة لنويان المركب وانتقاله فى طبقات التربة مع الماء .
- ١٤ - ناتج التمثيل Metabolite يعنى أى مادة تنتج فى داخل أو خارج الكائن الحى نتيجة لتحول المبيد بواسطة العمليات الحيوية أو غير الحيوية .
- ١٥ - التحرك الأفقى للمبيد فى التربة Move laterally in soils من مكان المعاملة الأصلية بواسطة الوسائط الطبيعية أو الكيميائية أو الحيوية .
- ١٦ - المادة المحدثة للطفرات Mutagenic تعنى مقدرة المادة أو مخلوط المواد على إحداث تغيرات فى الصفات الوراثية بالخلايا الجسمية أو الجرثومية فى الأجيال المتتالية بعد المعاملة .

- ١٧ - التأثير الضار غير الملحوظ No discernible adverse effect طبقاً لمعايير الضرر التي يحددها قانون تداول المبيدات .
- ١٨ - الكائن الحي غير المستهدف مكافحته Non target organism ، بما في ذلك الإنسان بمعايير القتل أو إحداث الضرر نتيجة لاستخدام المبيدات .
- ١٩ - إحداث الأورام Oncogenic تعنى مقدرة المادة أو المخلوط على تكوين الأورام في الكائنات الحية التي يتعرض لها .
- ٢٠ - المعاملة خارج الأماكن التي يعيش فيها الإنسان Out door application ، وتعنى استخدام المبيد في الحلاء خارج المباني وبعيداً عنه .
- ٢١ - الآفة Pest تعنى أى حشرة أو نوع من القوارض ، أو التيماتودا ، أو الفطريات ، أو الحشائش ، أو أى نوع من النباتات الأرضية أو المائية وغيرها من الحيوانات ، أو الفيروسات ، أو البكتيريا التي تضر بالإنسان وحيواناته الأليفة .
- ٢٢ - مبيد الآفات Pesticide يعنى أى مادة أو مخلوط من عدة مواد تستخدم لمنع أو طرد الآفة من الحقول المزروعة ، أو قتلها ، أو تقليل كفاءتها التناسلية ، وتشمل كذلك منظمات النمو النباتية ، ومسقطات الأوراق ، ومجففات الأنسجة النباتية .. وعندما يذكر هذا الاصطلاح دون أى مرادف يقصد به المادة الفعالة (كيميائية أو حيوية) ، أو الصورة المجهز عليها المبيد أو المنتج النهائى .. وفيما يلى أمثلة لأقسام المبيدات :
- السموم القاتلة للبرمائيات Amphibian ، والزواحف Reptiles ، والمواد الطاردة Repellents لهذه الآفات .
- المواد المضادة للميكروبات Anti microbial agents .
- المواد الجاذبة Attractants
- السموم القاتلة للطيور أو الطاردة Bird poisons and Repellents
- المبيدات الفطرية Fungicides
- مبيدات الحشائش Herbicides
- المبيدات الحشرية Insecticides
- السموم القاتلة للحيوانات اللائقارية أو الطاردة لها Invertebrate animal poisons & Repellents

– السموم القاتلة للتدنيات أو الطاردة لها Mammal poisons and repellents

– المبيدات النيماتودية Nematicides

– مبيدات القوارض Rodenticides

– المواد المثبطة نمو الكائنات الدنمية Stimicides

والمواد التي تندرج تحت كل قسم من هذه الأقسام توضح خطورة أى مادة لا تستخدم بالأسلوب المناسب فى المكان المناسب على الإنسان وبيئته ، ومن ثم تعتبر سموماً .

٢٣ – الصورة المجهز عليها المبيد Pesticide Formulation تعنى المادة أو مخلوط المواد المحتوية على المركب الفعال والمواد الأخرى غير الفعالة فى المنتج النهائى .

٢٤ – المادة الحاملة للمبيد فى الأيروسولات Propellent ، وهى قد تكون غازية أو على صورة سائل متطاير .

٢٥ – تأثير دخول المبيد من موضع أو مكان استخدام المبيد Reentry .

٢٦ – المخلفات Residues تعنى كمية المادة الفعالة ونواتج تمثيلها وتكسيرها التى يمكن تقديرها فى النباتات ، أو التربة ، أو الماء ، أو أى من مكونات البيئة بما فيها الإنسان بعد استخدام المبيد .

٢٧ – التركيز تحت الحاد الموجود فى المواد الغذائية المعاملة ، والذى يسبب قتل ٥٠٪ من حيوانات التجارب Sub acute dietary LC₅₀ ، ويعبر عنه بالجزء فى المليون .

٢٨ – المادة المحدثة للتشوهات الخلقية Teratogenic تعنى المادة أو مخلوط المواد التى تحدث تغيرات فى وظائف الأعضاء ، أو تشوهات خلقية ، ولكنها غير وراثية فى أجنة الحيوانات التى تعرضت أهماتها لهذه المواد .

٢٩ – السمية Toxicity تعنى التأثير الضار أو المعاكس الذى تحدثه أى مادة أو مخلوط من عدة مواد على الكائن الحى ، وتشمل :

(أ) التسمم الحاد Acute toxicity ، ويعنى المقدرة على إحداث التأثير الضار فى الكائن الحى بعد التعرض بفترة قصيرة ولمدة واحدة للمبيد .

(ب) التسمم تحت الحاد Sub acute toxicity يعنى التأثير الضار الذى يحدث فى الكائن الحى نتيجة لتكرار أو استمرار التعرض للمبيد لمدة أقل من نصف فترة حياة هذا الكائن .

(ج) التسمم المزمن Chronic toxicity يعنى التأثير الضار الذى يحدثه المبيد فى الكائن الحى نتيجة

لتكرار أو استمرار التعرض لمدة أطول من نصف فترة حياة هذا الكائن على الأقل .

٣٠ - الاستخدام Use بمعنى وسيلة تداول وتوزيع المبيد ، وكذلك سبل ووسائل تعرض الإنسان والبيئة للمبيد ، ولا تشمل عمليات التجهيز ، والخلط ، والتحميل ، والإشراف ، وكذلك التخزين ، والعبوات ، وطرق التخلص من المبيد .

٣١ - التخفيف عند الاستعمال Use dilution بهدف الحصول على التركيز المناسب لتحقيق الهدف المطلوب من المبيد في القضاء على الآفة ، دون الإضرار بالإنسان ، والحيوان ، والبيئة .

٣٢ - مجال الاستخدام Use pattern للمبيد ، ويشمل المعايير التالية :

الآفة المستهدفة - المحاصيل أو الحيوانات - مكان التطبيق - طرق التطبيق والمعدل وعدد مرات الاستخدام .

٣٣ - التطاير Volatility بمعنى مقدرة المادة على التحول إلى الحالة الغازية أو البخارية ، دون أى تغيرات كيميائية .

متى يمكن اعتبار المركب الكيميائى مبيداً للآفات

(أ) تحديد الهدف من الاستخدام Intention of Use . فكما سبق القول .. فإن المبيد هو المادة التى تمنع حدوث الإصابة بالآفة أو تطردها بعيداً ، أو تقتلها .. الخ . ويتم الإعلان عن المبيدات عن طريق الملصقات التى توضع على العبوات ، موضحاً بها كافة البيانات عن المركب واستخداماته . وقد تكون مصحوبة بالنشرات الفنية أو الدعاية عن طريق الراديو والتلفزيون . وقد يتم الإعلان شفويًا عن طريق ممثلى الشركات المنتجة للمبيد ، والموزعين وأصحاب سفن النقل . وقد يستعمل المركب كيمييد بعد إعادة تجهيزه أو تعبئته ، وقد تكون له استعمالات أخرى بخلاف مجال مكافحة الآفات .

(ب) تشمل المركبات التى لا تدخل فى نطاق مبيدات الآفات المواد المزيله للرائحة Deodorizers والمواد المنظفة Cleaning agents ، و مواد التبييض Bleaching agents ، و مواد الطباغة ، و مواد البناء ، و مواد الصناعة والأسمدة ، وكذلك الكيمائيات الوسيطة .

ضرورة تسجيل المركب والحالات التى يجوز فيها الإعفاء من التسجيل

١ - لا يسمح لأى فرد أو مؤسسة داخل البلاد أن تقوم بالبيع بغرض الإنحار ، أو توزيع ، أو تصدير ، أو استيراد ، أو حتى تقديم عروض لأية جهة أخرى للمركب الذى لم يسبق تسجيله طبقاً للقوانين المعمول بها فى هذا المجال .

٢ — يمكن إعفاء المركب من شرط التسجيل هذا في الحالات الآتية :

- (أ) تبادل المركب بين شركتين أو مؤسستين مسجلتين بهدف إعادة تجهيزه ، أو تعبئته في المؤسسة الثانية ، أو ليحل محل أحد منتجاتها .
- (ب) المبيدات التي توزع لتجار التجارب التقييم وليس للإنتاج ، وهذه تخضع لقيود معينة .
- (ج) المبيدات المراد التخلص منها طبقاً للقيود المعمول بها في البلاد .
- (د) المبيدات التي تصدر للخارج طبقاً لمواصفات معينة يحددها المستورد .
- (هـ) المبيدات المطلوبة في حالات الطوارئ غير العادية .
- (و) الأدوية الجديدة إذا سمحت بذلك الجهات المعنية بصحة الإنسان .

والغرض من التسجيل إما أن يكون لتسجيل مركب جديد ، أو تعديل تسجيل قديم ، أو إضافة أهداف جديدة لنفس المركب ، وعادة ما يكون بصورة واحدة Formulation فقط للمركب الواحد . وأي صورة أخرى تتطلب تسجيلاً جديداً . ويجب أن تكون البيانات شاملة ومدعمة بالوثائق العلمية الرسمية الموثقة في بلد المنشأ ، وتدعم بأية شهادات عن تسجيلات أخرى لنفس المادة في أى من البلاد المتقدمة .. ويمكن إنجاز البيانات المطلوبة في حالة التسجيل الجديد فيما يلي :

(أ) صورة طبق الأصل للملصق الذي سيوضع على العبوة (المنتج النهائي) ، أو ما يعرف

بالـ Complete labelling

(ب) كل البيانات الخاصة بالشركة المنتجة أو الوكالة المتقدمة للتسجيل .

(ج) كل البيانات والنتائج التي تؤيد صلاحية المركب للاستخدام في المجال المراد تسجيله عليه من حيث الفاعلية على الآفات ، وعدم حدوث أضرار خطيرة على الإنسان وحيواناته الأليفة وبيئته بشمول أكبر .

(د) البيانات الخاصة عن المركب المراد تسجيله من حيث التركيب الكيميائي ، والاسم التجاري ، والعام ، والكيميائي ، والنسبة المئوية بالوزن للمواد الداخلة في المنتج النهائي . وكل هذا يوضع في استمارات خاصة لهذا الغرض توضح كفاءة المادة الفعالة وحدها ضد الآفات المستهدفة ، والدور الذي تلعبه المواد الإضافية الأخرى في المستحضر النهائي على كفاءة المادة الفعالة .

(هـ) يجب التحديد القاطع لاستخدامات المركب من حيث كونه متعدد الأغراض ، أو مقيد الاستخدام لآفة بطريقة محددة Restricted use .

(و) رقم تسجيل المركب في وكالة حماية البيئة (EPA) Environmental Protection Agency ، والتقارير الموجودة في هذه الوكالة عن المركب من حيث خواص المركب ، وفعاليتيه ، وأمان Safety المنتج النهائي ، علاوة على المادة الفعالة .

(ر) البيانات الخاصة بمخلفات المبيدات في المحاصيل المختلفة ، والحد المسموح بوجوده دون إحداث ضرر على المستهلك ، سواء أكان حيواناً ، أم إنساناً ، وهو ما يعرف بـك Residue level and tolerance

ثالثاً : البيانات المطلوبة لتسجيل المبيد Data requirements for registration

تتضمن مراحل تسجيل المبيد الكيميائي الجديد ، سواء أكان يستخدم على محاصيل غذائية ، أم غير غذائية مجموعة من الاعتبارات ، مما يستلزم التقدم بالبيانات الضرورية واللازمة للتسجيل . ونذكر منها :

١ — صفات المبيد الكيميائية	Product chemistry
٢ — كيمياء المركب في البيئة	Environmental chemistry
٣ — اختيار الكفاءة أو الفعالية	Efficacy testing
٤ — مقدار التحمل للفعل السام	Tolerance
٥ — بيانات غلاف العبوة	Labelling requirements

ويجب أن تدون جميع العناصر السابقة على غلاف عبوة المستحضر النهائي .. وتوضح البيانات الموجودة على البطاقة كل ما يتعلق باستخدام المنتج ، واحتمالات الضرر الممكنة على الكائنات غير المستهدفة بما فيها الإنسان والحيوان . وسوف نشر هذه المتطلبات بشيء من التفصيل فيما يلي :

١ — الصفات الكيميائية للمبيد Product chemistry

تهدف هذه البيانات إلى معرفة كل شيء عن كيمياء المركب ، وذلك بغرض الإلمام الكامل بخصائص المادة الفعالة ، وكذا جميع المكونات الكيميائية الداخلة في المستحضر النهائي ، وذلك لاحتواء المستحضر على مواد مساعدة وشوائب قد يكون لها تأثير سام معنوي . ويظهر جدول (٢ - ١) جميع البيانات المطلوبة في هذا الخصوص .

٢ — كيمياء المبيد في البيئة Environmental chemistry

تعتبر كيمياء المبيد في البيئة الموجود فيها من أهم عناصر تسجيل المبيد . ويظهر جدول (٢ - ٢) أهم البيانات المطلوبة التي تهدف إلى تحديد أو تخمين مدى احتمال تراكم المبيد أو إحدى مثلاته في الغذاء عن طريق النظم الميكانيكية بشكل أكثر من التلوث المباشر للمحاصيل الغذائية ، وعلى سبيل المثال .. قد يحدث تسرب للمبيد القابل للذوبان في الماء خلال التربة ويصل إلى الماء الأرضي الصالح للشرب ، وهناك احتمال امتصاص متبقيات المبيد الموجودة على حبيبات التربة بواسطة المحاصيل المزروعة في المواسم المتعاقبة ، مما يؤدي إلى وجود متبقيات غير متوقعة قد تحدث أضراراً للمستهلك .

جدول (٢ - ١) : البيانات المطلوبة للصفات الكيميائية للمبيد بغرض التسجيل .

المستحضر التجارى	المادة الفعالة
التركيب	التطابق
نقاوة المادة الخاملة	كيفية تقدير النقاوة
كيفية تصنيع المستحضر	كيفية التصنيع
ثباته أثناء التخزين	الشوائب وحدود وجودها
الصفات الطبيعية	الصفات الطبيعية
الصفات الكيميائية	الصفات الكيميائية
كيفية تقدير كمية المادة الفعالة	ثباته أثناء التخزين

جدول (٢ - ٢) : أهم البيانات المطلوبة للحكم على كيمياء المبيد في البيئة .

التحلل المائى
التحلل الضوئى
التطاير
حركة المبيد في التربة
تسرب المبيد في التربة
ادمصاص المبيد على التربة
امتصاص المبيد بواسطة النبات
متبقيات المبيد في الماء
التأثير على الكائنات الدقيقة في التربة
التأثير على الطين النشط
الثبات الحقلى
الثبات في الماء
الثبات في التربة
الثبات في نظام يئى نموذجى

ويوضح الجدول السابق البيانات المطلوبة التي تحدد مصير المبيد في البيئة ، مما يلقى الضوء عن مدى وسهولة التحلل المائى والضوئى للمبيد ، ومدى تمثيل المبيد ، ومدى سمية ممثلاته . ومن

الضرورى تقديم البيانات الخاصة بالتأثيرات الجانبية غير المرغوبة على بعض الكائنات الحية الدقيقة فى التربة ، وأيضاً على الميكروبات التى تنشط التربة وهى غير مستهدفة فى مجال مكافحة الآفات الضارة .

ونستخدم المواد المشعة **Radio- labeled materials** فى معظم التجارب التى تجرى بغرض دراسة مصير وسلوك بقايا المبيدات فى البيئة . ويمكن تقدير معدل اختفاء المركب الأصيل ، ومدى ارتباط متبقياته ، وإمكانية تسربه على صورته الأصلية أو نواتج تحياله فى التربة ، وذلك باستخدام الطرق القياسية المتعارف عليها دولياً . كما يمكن تقدير مدى تراكم المبيد فى السلسلة الغذائية باستخدام نظام يئى قياسى . وتفيد هذه الاختبارات فى معرفة ثبات وحركة المبيد ونواتج تحياله . وتؤخذ هذه البيانات فى الاعتبار عند تقدير مدى الأضرار البيئية الناتجة عن استخدام المركب عند إبتداء وقبل السماح بتداوله .

(أ) تقييم الضرر على الحياة البرية والكائنات المائية

Hazard evaluation - wildlife and aquatic organisms

تتخصص دراسة مخاطر المبيدات على تقييم ضررها على الحياة البرية والأسماك .. ويوضح جدول (٢ - ٣) أهم الاختبارات التى تجرى على المبيدات المستخدمة فى مجال الزراعة ، والمطلوب تقديم نتائجها ضمن البيانات اللازمة للتسجيل .

جدول (٢ - ٣) : تقييم الأضرار على الحيوانات البرية والكائنات المائية .

اختبارات الطيور

التسمم الحاد الفمى (لنوع واحد)

التسمم تحت الحاد الغذائى (لنوعين)

التكاثر (لنوعين)

الاختبار الحقل

الكائنات المائية

تقدير قيمة الجرعة التى تسبب موت الحيوانات اللاقارية بنسبة ٥٠٪

تقدير قيمة الجرعة التى تسبب موت نوعين من الأسماك بنسبة ٥٠٪

أى اختبارات أخرى للكائنات المائية إذا كان تعرضها للمبيد ممكناً

وتخصص اختبارات الطيور **Avian testing** على دراسة التأثيرات الحادة وتحت الحادة ، ودراسات التكاثر لنوعين من الطيور أحدهما مائى - وهو **Mallard duck** - والآخر أرضى - وهو طائر **Bob white quail** . وإذا أوضحت نتائج هذه الاختبارات قدرة الطيور على تحمل سمية المادة تحت الاختبار وعدم تأثيرها على التكاثر ، يلزم إجراء الاختبارات الحقلية .

كما تقدر أضرار المبيد على الكائنات المائية باختباره ضد حيوان لا فقرى يعيش في المياه العذبة ، وهو *Daphnia magna* ، وكذا نوعين من أسماك المياه العذبة أحدهما يعيش في المياه الباردة ، وهو سمك السلمون *Rain bow trout* ، والآخر يعيش في المياه الدافئة *BLuegill sunfish* . وإذا كان المبيد يستخدم لأغراض مائية ، أو أن هناك احتمالاً لحدوث تلوث للأسماك على المدى الطويل ، فإنه من الضروري إجراء اختبارات التسمم المزمن عليها . كما أن أى تأثير مباشر أو غير مباشر للمياه الماخلة يؤدى إلى إجراء بعض الاختبارات الإضافية على الكائنات البحرية .

Metabolism of pesticides

(ب) تحليل المبيدات

يوضح جدول (٢ - ٤) أهم البيانات الخاصة بتمثيل المبيد في الكائنات المختلفة .

جدول (٢ - ٤) : دراسات تحليل المبيد المطلوبة للتسجيل .

الميكروبات

تقدير الممثلات في الميكروبات الهوائية

تقدير الممثلات في الميكروبات اللاهوائية

السمك

قدرة المبيد على التراكم

تعريف الممثلات

الجرذان

الفئران

الكلاب

البقر

ويستخدم إذا كان المحصول أو المنتج الغذائى يقدم كغذاء للماشية

النبات

مقارنة بالتمثيل في الثدييات

الغرض

ارتباطه بدراسات التوكسيكولوجى

مرشد لدراسات كيمياء المتبقيات

وهذه البيانات تساعد في الإجابة على التساؤلات الآتية :

(أ) كيف يتم تمثيل المركب بفعل الكائنات الحية في التربة ؟ وماهو تركيب المعثلات الناتجة ؟

(ب) هل يتراكم المبيد في الأسماك ؟ وهل يتراكم كمركب أصلي أو كمنتج تمثيل ؟

(ج) هل يتم تمثيل المركب بواسطة الثدييات ؟ وهذا السؤال في منتهى الأهمية في مجال الدراسات التوكسيكولوجية .. وتعتبر حيوانات التجارب هي الأداة والوسيلة لمعرفة التأثير السام ، وإمكانية تمثيل المركب في الإنسان . وتعتبر دراسات التمثيل في الحيوانات ذات أهمية خاصة ، حيث يقدم المحصول المعامل بالمبيد أحياناً في الأعلاف . فمثلاً .. تتغذى المواشي على بذور القطن المعامل .. ومن المحتمل وجود المبيد في اللحم واللبن إذا كان الغذاء يحتوي على متبقيات . ولو ضئيلة من المبيد . وهنا تتمثل أهمية التساؤل عن مدى وجود المبيد كمركب أصلي أو ناتج تمثيل ، وكذا حدود التركيزات المحتملة تواجدها .

(د) كيف يمكن للنباتات المستهدفة تمثيل المبيد ؟ وهذا السؤال تكمن أهميته إذا أخذ في الاعتبار أن الدراسات التوكسيكولوجية على حيوانات التجارب في المعمل تعطي تصوراً عن مدى تعرض الإنسان لمتبقيات المبيد الموجودة في الغذاء الملوث . والوسيلة المقننة لذلك هي إضافة المبيد مباشرة مع غذاء حيوانات التجارب . وهذه الوسيلة التجريبية ذات فائدة كبيرة خاصة إذا كانت نواتج تمثيل المبيد في النبات مطابقة لما هو موجود في الثدييات . وفي حالة ظهور نواتج تمثيل في النبات مختلفة عن الحيوان الثديي يلزم إجراء دراسات خاصة في التغذية على نواتج تمثيل النبات .

وأخيراً .. تساعد دراسات التمثيل في فهم المشاهدات المتعلقة بالسمية ، وتقدير مدى الحاجة لدراسة تأثير نواتج التمثيل في هذا الخصوص .

(هـ) تقييم الضرر على الإنسان وحيواناته المستأنسة

Hazard evaluation - humans & domestic animals

يوضح جدول (٢ - ٥) عناصر الدراسات التوكسيكولوجية النموذجية التي يلزم إجراؤها على أى مبيد حديث تمهيداً لتسجيله وهي تساعد في تصميم البرنامج التوكسيكولوجي .

ويمكن من الجدول ملاحظة أن بعض هذه الاختبارات تجرى على المادة الفعالة Active ingredient ، والبعض الآخر على المستحضر التجاري Commercial formulation . وتجري اختبارات أولية على المركب النهائي يتم بدراسة التأثير الحاد (أى التعريض مرة واحدة للمادة المختبرة) . وهى تلقى الضوء عن مدى الضرر الذى يحدث من جراء تعرض الأشخاص القائمين بتصنيع أو نقل أو معاملة المستحضر التجارى للمبيد . وبنفس الكيفية تجرى اختبارات التأثير الحاد على المادة الفعالة ، وذلك

جدول (٢ - ٥) : البيانات الخاصة بتقييم الضرر على الإنسان وحيواناته المسكنة .

المستحضر التجارى	المادة الفعالة
التسمم الحاد الفمى	التسمم الحاد الفمى
التسمم الحاد الجلدى	التسمم الحاد الجلدى
التسمم الحاد التنفسى	التسمم الحاد التنفسى
تهيج العين	التسمم العصبى الحاد المتأخر
تهيج الجلد	التسمم الفمى تحت المزمّن
حساسية الجلد	التسمم الجلدى تحت المزمّن
	التسمم التنفسى تحت المزمّن
	التغذية المزمّنة
	الأورام الوراثية
	المسخ الخلقي
	التكاثر
	إحداث الطفرات

لمعرفة إمكانية التعرض للأضرار بالنسبة للقائمين بتصنيع المادة الفعالة ، أو تجهيز المستحضر التجارى منها .

وتتناول الدراسات التوكسيكولوجية تحت المزمّنة معرفة الضرر الذى يحدث عند تعريض الحيوان التجريبي باستمرار للمادة المختبرة خلال مدة زمنية أقل من فترة حياته ، وتفيد فى تحديد مدى الضرر الذى يحدث من تعرض الأفراد خلال فترة طويلة للمبيد ! أى أثناء التطبيق أو التصنيع . ويعتمد اختيار أسلوب وطريقة التعريض (فمى — جلدى — استنشاق) على مدى التعرض الحقيقى للإنسان .

وتهم الدراسات ذات المدى الطويل بالتغذية المزمّنة فى القوارض ودراسات علم الأورام الوراثية Oncogenicity ، والتي تتم على نوعين من القوارض خلال فترة حياة الحيوان . كما تجرى دراسات التشوه أو المسخ الخلقي الوراثى Teratogenicity على حيوانين ، أحدهما قارض والآخر غير قارض . ويجرى هذا الاختبار بمعاملة الأنثى خلال فترة الحمل لتقييم مدى تشوه النسل الناتج كما تجرى دراسات على الجرذان Rats لتقدير التأثير على القدرة التناسلية ، حيث تعامل المادة المختبرة فى عداء الآباء قبل التزاوج ، وللإناث خلال الحمل ، وكذا خلال فترة رعايتها للأنباء ، وبعد ذلك يتعرض النسل الناتج لى نفس الغذاء المعامل حتى تمام نضج الأنباء ، ثم يترك هذا النسل للتزاوج ، وتكرر

هذه الدورة مع استمرار التعريض لمدة ٢ — ٣ أجيال .

وقد ظهرت في السنوات الأخيرة الاختبارات التي تجري لتقدير التأثير أو الاقتدار الطفرى (Mutagenic potential) للمبيدات . كما يجري كثير من تجارب التقييم على المدى القصير ضد الميكروبات النامية على بيئة صناعية ، وضد أنسجة الحيوانات الثديية المزروعة لتوضيح مدى تأثير التداخل المباشر ، أو مدى التأثير على المادة الوراثية . وتظهر هذه الدراسات قدرة المبيد على إحداث طفرات ضارة في جينات الإنسان ، كما توضح القيمة الكبيرة في التنبؤ بمدى حدوث الأورام الوراثية ، والتي تفيد في معرفة القدرة على إحداث السرطان على المدى القصير . وسوف نعود مرة ثانية لمناقشة اختبارات السمية المزمعة عند الحديث عن أمان المبيدات .

Efficacy testing

٣ — اختبارات الكفاءة

صممت وكالة حماية البيئة الأمريكية (EPA) بعض الاختبارات التي يلزم إجراؤها لتحديد مدى كفاءة المركب الجديد بيولوجيا . وتعتبر هذه الدراسات هامة جدا في تحديد مدى صلاحية المبيد .. ويوضح جدول (٢ — ٦) أهم هذه الدراسات المطلوب تقديم نتائجها عند تسجيل المركب قبل السماح بتداوله واستخدامه في مجال مكافحة الآفات .

جدول (٢ — ٦) : أهم بيانات دراسات اختبار الكفاءة البيولوجية .

تحديد مجال الاستخدام
معدل الاستخدام
مرات ووقت المعاملة
طريقة المعاملة
أهمية الصنف والنضج والوسائل الزراعية
الحدود المناخية والجغرافية
دليل الكفاءة
الآفة المستهدفة
المحصول
الأثر الضار على النبات : للمبيد منفرداً ، أو مع غيره من المواد

Tolerance

٤ — مقدرة وتحمل المبيد

عند استخدام مبيد كيميائي على محصول غذائي يجب أن توضح حدود أمان متبقياته على هذا

المحصول الغذائي ، مع ضرورة افتراض أن المنتج الغذائي يحتوي على متبقيات المبيد أو نواتج تمثيله . ولهذا السبب لا يصرح بالتسويق للمحاصيل المعاملة إلا إذا كانت المتبقيات في حدود المسموح (الأمان) . ويوضح جدول (٢ - ٧) عناصر أمان المبيد ، وهي تتضمن دراسات التغذية الزمنية على حيوانات التجارب ، والتقدير الكمي لمتبقيات المبيد أو نواتج تمثيله في المحصول الغذائي المعامل أو مشتقاته الغذائية . وإذا تم تداول المنتج الزراعي مباشرة أو بعد تصنيعة كغذاء لأى حيوان مزرعى ، مثل الماشية ، فإنه من الضروري تقدير متبقيات المبيد وحدود أمانه في اللحم واللبس .

جدول (٢ - ٧) : المعلومات الأساسية المطلوبة لمعرفة أمان المبيدات الكيميائية والقدرة على تحمل الضرر .

المعلومات المطلوبة	الوصيلة أو المصدر
تعريف المتبقيات	تجارب تحلل وتمثيل المبيدات المشعة
التقدير الكمي للمتبقيات	التحليل الكيميائي للمنتجات الغذائية المعاملة
التقييم التوكسيكولوجي	أ - تجارب معملية بتغذية حيوانات التجارب ب - تقييم الضرر على الإنسان باستخدام : عوامل الأمان التحليل الغذائي

ويمكن حساب تأثير الحد الأقصى النظري للمتبقى (Theoretical maximum residue (TMRC contribution ، وذلك بتحليل متبقيات المبيد في الغذاء مع تقدير الكمية من الغذاء اللازمة للفرد ، ثم تقارن هذه الكمية مع نتائج دراسات مستويات الغذاء لحيوانات التجربة ، والتي تسبب تأثيرات غير واضحة No observable effect . وتضبط أو تصحح مستويات الأمان أو التحمل المفترضة Presumed safe level الناتجة من الدراسات على الحيوانات التجريبية بواسطة عامل الأمان Safety factor ، ومه تقدر الجرعة اليومية المأخوذة ، والتي يسمح للإنسان بتناولها وقولها Acceptable daily intake (ADI) ويعتمد القرار التنظيمي لحد الأمان المسموح به على قيمة ADI المستخرجة من دراسات متعددة حيوانات التجارب ، بالمقارنة بقيمة (TMRC) التي يمكن الحصول عليها من دراسات تحليل المتبقيات .

وتبنى جميع دراسات مستوى الأمان على المتبقيات ، مثل إلقاء الضوء على تأثير المتبقيات على نوعية المنتج الغذائي ومدى قبوله أو تذوقه . ولمعرفة وجود تأثير عكسي للمبيد على مستوى التذوق يجب إجراء دراسات في جميع مراحل التصنيع الغذائي ، أو عمل دراسات على أى صفات أخرى للمنتج الغذائي . فمثلاً .. يجرى العديد من العمليات على زيت بذرة القطن حتى يصبح غذاء صالحاً للإنسان لا يحمل أى صفات غير مرغوبة ، كما أن بواقي البذور الناتجة من عمليات التصنيع الخاصة بالزيت تستخدم كغذاء بروتيني للمواشي والدواجن ، وفي هذه الحالة يجب تقدير مستوى المتبقيات

في العلف ، بالإضافة إلى درجة قبول وتذوق الحيوانات للغذاء . كما أنه من الضروري قياس المتبقيات وحت الأمان الغرضي Propose tolerance للمبيد في اللحم واللين والبيض ، وكذا معرفة تأثير المتبقيات على مذاق البيض ، ومظهره ، وسمك طبقة القشرة في البيضة .

وتختلف عناصر اختبار مدى قبول المنتج الغذائي من محصول غذائي لآخر ، وعلى ذلك يمكن تصور مدى تأثير متبقيات المبيدات الفطرية على القمح ، والتي تؤدي إلى إهدار كميات كبيرة من الدقيق لعدم صلاحيتها في صناعة الخبز ، نظراً لسميتها على الخميرة Yeast .

Elements of residue testing

(أ) عناصر اختبار المتبقيات

يمثل قياس متبقيات المبيد في المنتج الغذائي أكبر خطوة في عملية تقدير الحد الآمن للمبيد . ويعبر جدول (٢ - ٨) عن أهم عناصر هذا الاختبار . ويجب توضيح مصير المبيد في المحصول الغذائي وعلاقته بالزمن لإلقاء الضوء على معاذير المتبقيات المباشرة . كما يجب تتبع مصير نواتج التمثيل إذا دعت الحاجة لذلك ، مع إجراء الدراسات الخاصة بها .

جدول (٢ - ٨) : أهم بيانات الدراسات المتعلقة بكيمياء المتبقيات الخاصة بالمبيد تحت التسجيل .

* طريقة التحليل على المنتج الغذائي .

مباشرة : عند معاملة المنتج الغذائي
غير مباشرة : المتبقى الناتج من التغذية على منتجات الحيوان

* الاختبارات الحقلية :

أ — معدل الاستخدام

ب — تكرار المعاملة

* تحديد معدل انخفاض المتبقى

* تقدير أقصى متبقى ممكن تواجده

* تحديد فترة ماقبل الحصاد

يجب أن تخطط التجارب الحقلية لدراسة المتبقيات ، بحيث تجرى معاملة المبيد بالمعدل الموصى به في معاملات متعددة تتناول تأثير أكبر عدد ممكن من مرات الرش . وتؤخذ عينات متجانسة ومثثلة من المحصول بإعداد وعلى فترات كافية ، بحيث تمثل مدى كاملاً من الظروف البيئية المختلفة . ويقيد تحليل عينات من المحصول وتقدير المخلفات في تحديد فترة ما قبل الحصاد ، وهي تمثل أدنى فترة من الزمن يجب أن تمر بعد المعاملة الأخيرة بالمبيد ، بحيث تكون عندها المتبقيات بأقل مستويات الأمان

وقت الحصاد . وفي هذه الحالة يجب أن يكتب على غلاف العبوة العبارة التالية : « يجب عدم جمع المحصول قبل مرور يوم من المعاملة » . ويلزم تحديد متبقى المبيد باستخدام طريقة التحليل الدقيقة والمتخصصة ، بحيث يمكن قياس مستوى المتبقى إلى أقل من جزء واحد في المليون . كما يلزم فصل المنتجات الطبيعية القابلة للإستخراج من المواد النباتية وأنسجة الحيوان واللبن ، حتى يمكن تحليل متبقيات المبيدات بدقة كاملة .

(ب) أمثلة لتقييم حدود التحمل أو الأمان المفترضة

Examples of evaluation of proposed tolerance

من المفيد اختيار مثال متخصص لفهم خطوات تقييم حدود الأمان لمبيد حديث تجرى معاملته على البطاطس لمكافحة آفة حشرية ما . ونفترض هنا أن الدراسات الخاصة بالمتبقيات ، والتي تتضمن تحليل البطاطس بعد المعاملة الحقلية بالمبيد توضح أن أقصى متبق ناتج من استخدام المبيد هو جزء واحد في المليون . كما يفترض أن هذا المستوى جزء واحد في المليون يتساوى مع مستوى الأمان الذى يمثل متبقى المبيد الناتج بعد المعاملات الزراعية الجيدة (جزء واحد في المليون = ١ ملليجرام من متبقى المبيد/كيلوجرام من البطاطس) . ومن المعروف أن البطاطس تمثل ٧٪ من الغذاء النموذجي للشعب الأمريكي . كما أن متوسط وزن الفرد العادي يساوى ٦٠ كيلوجراماً ، ويستهلك حوالى ١,٥ كجم من الغذاء يومياً ، أى أن أقصى مستوى نظري لتناول متبقى المبيد الموجود بالبطاطس يمكن أن يمثل على النحو التالى :

١ ملليجرام/ كجم	× ٠,٠٧	× ١,٥ كجم/ يومياً	= ٠,١٠٥ ملليجرام/ يومياً
مستوى المتبقى	نسبة تناول	معدل الغذاء	أقصى مستوى نظري
في البطاطس	البطاطس يومياً	اليومى	لتناول متبقى المبيد

توضح هذه الحسابات السابقة الحد الأعلى لمتبقى المبيد Upper limit of pesticide residue الذى يمكن أن يتناوله الشخص يومياً .

ولاستكمال تقييم الحد الآمن للمبيد ، فإنه من الأهمية بمكان معرفة مستوى متبقى المبيد الذى يمكن اعتباره آمناً في غذاء الإنسان ، مع افتراض أن المستوى المؤثر غير الملحوظ No observable effect (NOEL) level في التغذية المزمنة حوالى ٢ جزءاً من المبيد لكل مليون جزء من الغذاء ، وأن الفأر هو الحيوان التجريبي . وبالنسبة للفأر فمن المعروف أن ٢٠ جزءاً في المليون مع الغذاء تساوى ١ ملليجرام من المبيد/ كجم من وزن الجسم/ يومياً . وعند حساب كمية المبيد الممكن قوؤها يومياً (ADI) للإنسان ، نلزم المعاملة بحوالى ١٠٠ ضعف عامل الأمان إلى قيمة (NOEL) ، وذلك في دراسة التغذية خلال فترة حياة الحيوان . ويمكن حساب عامل الأمان بقياس الاختلافات في الحساسية بين الأفراد وبين النوع . فعند المعاملة بقيمة عامل الأمان لمستوى ١ ملليجرام/كجم/ يومياً للفأر يمكن حساب (ADI) للإنسان ، وهو عبارة عن ٠,٠١ ملليجرام/كجم/يومياً ، ويصل أقصى مستوى يتعرض له شخص وزنه حوالى ٦٠ كيلوجراماً حوالى ٠,٦ ملليجرام/مبيد/يومياً .

وإذا كانت البطاطس تتضمن نظرياً ٠,١٠٥ ملليجرام/ يومياً ، بالمقارنة بأقصى كمية من المبيد يمكن أن يتعرض لها الإنسان يومياً ، وهي ٠,٦٠ ملليجرام/ يومياً ، فإن المبيد المستخدم يمكن قبوله .

يجب أن يؤخذ في الاعتبار عند تطبيق المثال السابق احتمال استخدام المبيد على محاصيل أخرى بخلاف البطاطس . ولذا تلزم معرفة حدود الأمان ، وتكرار تقييم عمليات حدود الأمان لكل محصول يحتمل تواجد متبقيات المبيد به . ونفترض نظرياً أن المبيد المستخدم في مثالنا السابق سوف يكرر استخدامه على القطن وبعض أصناف الخضروات ، مثل فول الصويا . ومن المعروف أن بذور القطن تقدم كغذاء للمواشي والدواجن ، ولذا تجب معرفة متبقيات المبيد في اللحم واللين والبيض الناتج من الدواجن .

ويوضح جدول (٢ - ٩) تفاصيل تحليل المتبقيات المقترحة عند استخدام المبيد على محاصيل متعددة . وتجب ملاحظة أن التراكم اليومي لمتبقيات المبيد الممكن تناوله ، والناجمة من جميع الاستخدامات المفترضة للمنتج الغذائي هو ٠,٢٢٢ ملليجرام/ يومياً ، وأن تحليل نتائج السمية تؤكد أن أقصى كمية مسموح بقبولها يومياً ، هي ٠,٦ ملليجرام يومياً ، وعليه فإن جميع حدود الأمان المفترضة يمكن قبولها ، كما يمكن استخدام المبيد لجميع المحاصيل المقترحة ، طالما أن خطوات التسجيل تم تحطها بنجاح .

جدول (٢ - ٩) تفاصيل تحليل المتبقيات المقترحة عند استخدام المبيد على محاصيل متعددة

المنتج الغذائي	نسبته في الغذاء (%)	معدل تناوله الحد الآمن يومياً (جم)	معدل تناوله الجزء في المليون	معدل التعرض للمتبقيات في الغذاء اليومي (ملليجرام)	معدل تناوله (ملليجرام)
البطاطس	٠,٧	١٠٥,٠	١,٠	٠,١٠٥	٠,١٠٥
زيت بذرة القطن	٢,٢٩	٣٤,٤	٠,٥	٠,٠١٧	٠,١٢٢
اللحم والدواجن	١١,٤٧	١٧٢,٠	٠,٥٥	٠,٠٠٩	٠,١٥١
القنبيط — الكرنب	٣,٦١	٥٤,١٥	١,٠	٠,٠٥٤	٠,٢٠٥
— الخس — الذرة					
البيض	٣,٠٠	٤٥,٠	٠,٥٥	٠,٠٠٢	٠,٢٠٧
فول الصويا — الفول	١,٠٠	١٥,٠	١,٠	٠,٠١٥	٠,٢٢٢
السوداني					

Labelling requirements

٥ - بيانات غلاف العبوة

تخضع هذه البيانات للقوانين المحددة للتسجيل والتعامل في المييدات ، وتتضمن الآتي :

- الاسم التجارى والكيميائى والشائع إذا وجد .
- اسم وعنوان الشركة المنتجة والمسجل باسمها المركب .
- المحتويات الصافية فى المنتج النهائى (وزن/ وزن) . ويجب أذ يكون مجموعها ١٠٠٪ .
- رقم تسجيل المركب .
- رقم الإنتاج فى الشركة المنتجة .
- مواصفات المادة الفعالة .
- علامات وبيانات التحذير ، والاحتياطات عند التطبيق الميدانى .
- التعليمات الخاصة بكيفية الاستخدام .
- اتجاهات استخدام المركب (عامة أو مقيدة) .

وهذه البيانات يجب أن تذكر بطريقة واضحة وظاهرة ، وتكتب بحروف كبيرة . ويفيد استخدام الألوان المختلفة ، خاصة مع علامات التحذير والخطر ، كما تكتب بلغة البلد التى يستخدم فيها المبيد . ويجب أن تلتصق الورقة المحتوية على البيانات فى مكان الصدادة من العبوة . ويستحسن أن توضع كذلك على وسائل النقل والمخازن الثابتة والمتحركة . وهناك عقوبات صارمة قد تصل لحد إيقاف التسجيل والتصريح باستخدام المركب إذا كانت البيانات الموجودة مضللة ، أو موجودة بصورة غير لائقة متعمدة . وفى حالة عدم وجود اسم شائع للمركب يكتفى بالاسم الكيميائى والتجارى فى حالة الموافقة عليهما ، ولايصح أن يكتب أن نسبة أى محتوى فى المنتج النهائى تتراوح بين كذا وكذا (٢٢ - ٢٥٪ مثلاً) ، بل تكون محددة برقم ونسبة واحدة فقط . وقد تكون وزن/ وزن/ أو وزن/ حجم ، والأولى أفضل . وفى حالة المركبات التى تتدهور بعد فترة معينة من التخزين ، ويتغير تركيبها الكيميائى (تكوين المشابهات ..) يجب أن يكتب على العبوة عبارة « لاتباع أو تستعمل بعد اليوم كذا من من شهر كذا سنة كذا » وفى بعض الأحوال يتطلب الأمر كتابة بعض المعلومات المختصرة عن المواد الحاملة الموجودة فى التحضير .

والعلامات التحذيرية والاحتياطات لها أساس متعارف عليه بناء على الدراسات الخاصة بالسمية والخطر على الأطفال والبيئة . وهذه تقسم إلى قسمين : الأولى توضع فى واجهة العبوة ، بحيث تكون ظاهرة . والثانية توضع فى أى مكان آخر . والعلامات التى توضع فى الواجهة تنوقف على

درجة السمية Toxicity category ، كما هو واضح في الجدول التالي تبعا لمعايير الضرر عن طريق الفم Ural أو الاستنشاق Inhalation ، أو الجلد Dermal ، أو التأثير على العين وحساسية الجلد .. وهناك ثلاثة أنواع من العلامات والتحذيرات كما يلي :

(أ) كلمة واحدة تحذر من الضرر الذي يحدته المركب على الإنسان البالغ ، وهي تختلف باختلاف معيار التسمم ودرجته Toxicity category جدول (٢ - ١٠) .

ففي الدرجة الأولى تكتب كلمة خطر Danger ، وكذلك كلمة سم Poison .

وفي الدرجة الثانية تكتب كلمة تحذير Warning مع جميع المبيدات .

وفي الدرجتين الثالثة والرابعة من التسمم تكتب كلمة احتراس Caution .

(ب) تحذيرات للأطفال ، حيث يجب أن تكتب على واجهة جميع المبيدات وبدون استثناء يجب أن يوضع بعيداً عن متناول الأطفال Keep out of reach of children .

(ج) التعليمات الخاصة عند التطبيق العملي ، خاصة في حالة المركبات ذات الدرجة الأولى من السمية . يجب أن توضع على واجهة العبوة ، وهي تشمل الإسعافات الأولية وغيرها من البيانات . وهذه قد يسمح بوضعها في مكان آخر بخلاف الواجهة ، وبشرط أن توضع علامة ملاصقة لكلمة سم Poison ، مثل : انظر خلفه

جدول (٢ - ١٠) : ملخص الضرر ودرجة السمية للمبيد .

ملخص الضرر		درجات السمية الأولى		الثانية		الثالثة		الرابعة	
الجرعة السمية القاتلة بالكم		٥٠ ملليجرام أو أكثر /كجم		٥٠ - ٥٠٠ ملليجرام		٥٠٠ - ٥٠٠٠ ملليجرام /كجم أكثر من ٥٠٠٠ ملليجرام /كجم			
التكرير النضيق القاتل عن طريق الانتشاق		٢ ملليجرام أو أكثر / لتر		٢ ملليجرام / لتر		٢٠ ملليجرام / لتر		أكثر من ٢٠ ملليجرام /لتر	
الجرعة السمية القاتلة بالجلد		٢٠٠ ملليجرام أو أكثر / كجم		٢٠٠ - ٢٠٠٠ ملليجرام / كجم		٢٠٠٠ - ٢٠٠٠٠ ملليجرام / كجم		أكثر من ٢٠٠٠٠ ملليجرام / كجم	
التأثير على العين		يحدث تآكل في العين ، ويثقل القرنية ، ولا يمكن شفاؤها بعد ذلك خلال سبعة أيام		يثقل القرنية ، ولكنها تشفى لا يتضرر بالقرنية ، ويحدث هياج حلال أسرع . يستمر هياج العين لمدة سبعة أيام		يحدث هياج متوسطا خلال ٧٢ ساعة .		يحدث هياج حفيفا خلال ٧٢ ساعة	
التأثير على الجلد		يسبب تآكل الجلد		يحدث هياج شديدا خلال ٧٢ ساعة		يحدث هياج متوسطا خلال ٧٢ ساعة .		يحدث هياج حفيفا خلال ٧٢ ساعة	
التحذيرات		خطر - سام		تحذير		احترس		احترس	
		يجب أن يوضع بعيدا عن متناول الأطفال							

ولقد حدد القانون الأمريكي كذلك حجم الواجهة التي تلتصق على العبوة وبها التحذيرات ، وهى تتراوح من ٥ - ٣٠ بوصة مربعة أو أكبر . وحددت الكلمات من حيث العدد فى هذه المساحة . وأى مخالفة لهذه التعليمات تعنى عدم التصريح باستخدام وتداول المستحضر النهائى .

وبالنسبة للاحتياجات المطلوبة اتخاذها ، فقد حددت بناء على درجة سمية المركب بالنسبة للتسمم عن طريق الفم ، أو الاستنشاق ، أو الجلد ، والتأثيرات الضارة على العين والجلد عند ملامسة المبيد عرضيا كما يتضح من جدول (٢ - ١١) .

التعليمات الخاصة عندما تكون للمركب تأثيرات ضارة فى البيئة

Environment hazards

١ - إذا كان المركب يستخدم خارج المبانى Out door Use ويحتوى على مادة فعالة سميتها الحادة عن طريق الفم عالية ج ق . ٥ = ١٠٠ ملليجرام/ كجم أو أقل تكتب العبارة « هذا المبيد سام للحياة البرية » Toxic to wildlife .

٢ - إذا كان يستخدم خارج المبانى وبه مادة فعالة عالية السمية على السمك ، حيث ت ق . ٥ = جزء واحد فى المليون أو أقل تكتب العبارة « هذا المبيد سام للسمك » Toxic to Fish .

٣ - إذا كان يستخدم خارج المبانى وبه مادة فعالة عالية السمية على الطيور ، حيث ج ق . ٥ = ١٠٠ ملليجرام/ كجم أو أقل تكتب العبارة « هذا المبيد سام للحياة البرية » Toxic to wildlife .

٤ - إذا ثبت من التطبيق الميدانى أن المركب قاتل للطيور والسمك أو التدييات تكتب العبارة التالية . « هذا المبيد شديد السمية على الحياة البرية (السمك) I extremely toxic to Wild life (Fish)

٥ - إذا كان المركب يستخدم لمعاملة المجموع الخضرى للمحاصيل المختلفة والغابات والأشجار ، أو فى أماكن توالد البعوض ، وكانت للمركب تأثيرات ضارة على الحشرات التى تساعد على التلقيح تجب كتابة تحذير بعدم تعريض هذه الحشرات للمبيد .

٦ - فى حالة ما إذا كان المركب يستخدم خارج المبانى — فيما عدا أقتوات المائية — تجب كتابة التحذير الاآت : « يجب أن يظل المركب بعيداً عن البحيرات والقنوات المائية وتيارات الماء الجارى ، ويجب عدم غسل الأواني والأجهزة الملوثة بالمبيد فيها ، ويجب عدم إلقاء الكميات المتبقية من محاليل الرش فيها » .

Physical and Chemical hazards

الأخطار الطبيعية والكيميائية

يقصد بها التحذيرات الخاصة بالاشتعال Flammability والانفجار Explosive كما يوضحها جدول

(٢ - ١٢)

جدول (٢ - ١١) : الاحتياطات والتعليمات بناء على درجة السمية للمبيد .

درجة السمية	الاحتياطات والتعليمات بناء على درجة السمية للمبيد	التأثيرات الموضعية الضارة على الجلد والعين	التسمم عن طريق الفم أو الاستنشاق أو الجلد
الأولى (١) « شديد السمية جداً »	المركب قاتل (سام) إذا دخل عن طريق الفم (أو عن طريق الاستنشاق أو امتص خلال الجلد) . لا تستنشق أبخرة المركب (مسحوق التعفير أو جسيمات الرش) . لا تجعل المركب يلامس الأعين أو الجلد أو الملابس (تكتب تعليمات الإسعافات الأولية)	يسبب التآكل Corrosive ، حيث يضر بالعين والجلد بشدة ، أو يحدث هياجاً فقط . لا تجعل المركب يلامس العين أو الجلد أو الملابس . يجب ارتداء الأقنعة والقفازات الواقية عند الاستخدام والتداول . والمركب قاتل إذا دخل عن طريق الفم (تجنب كتابة تعليمات الإسعافات الأولية)	المركب قاتل (سام) إذا دخل عن طريق الفم (أو عن طريق الاستنشاق أو امتص خلال الجلد) . لا تستنشق أبخرة المركب (مسحوق التعفير أو جسيمات الرش) . لا تجعل المركب يلامس الأعين أو الجلد أو الملابس (تكتب تعليمات الإسعافات الأولية)
الثانية (٢) « شديد السمية »	قد تحدث القتل إذا دخل المركب عن طريق الفم ، (أو عن طريق الاستنشاق ، أو امتص خلال الجلد) . لا تستنشق أبخرة المركب (مسحوق التعفير أو جسيمات الرش) . لا تجعل المركب يلامس الأعين ، أو الجلد ، أو الملابس (تجنب كتابة تعليمات الإسعافات الأولية)	يسبب هياج العين والجلد . لا تجعل المركب يلامس العين والجلد أو الملابس . يحدث ضرراً إذا دخل عن طريق الفم (تجنب كتابة تعليمات الإسعافات الأولية)	قد تحدث القتل إذا دخل المركب عن طريق الفم ، (أو عن طريق الاستنشاق ، أو امتص خلال الجلد) . لا تستنشق أبخرة المركب (مسحوق التعفير أو جسيمات الرش) . لا تجعل المركب يلامس الأعين ، أو الجلد ، أو الملابس (تجنب كتابة تعليمات الإسعافات الأولية)
الثالثة (٣) « متوسط السمية »	تحدث أضراراً إذا تم بلع المركب (أو دخل عن طريق الاستنشاق ، أو امتص خلال الجلد) . يجب تجنب استنشاق أبخرة المركب (مسحوق تعفير أو جسيمات الرش) . يجب تجنب ملامسة المركب للجلد أو الأعين أو الملابس (تجنب كتابة تعليمات الإسعافات الأولية) .	يجب تجنب ملامسة المركب للجلد والأعين أو الملابس . وإذا حدث ذلك يجب غسل العين في الحال بكمية كبيرة من الماء و تجنب استشارة الطبيب إذا استمر هياج	تحدث أضراراً إذا تم بلع المركب (أو دخل عن طريق الاستنشاق ، أو امتص خلال الجلد) . يجب تجنب استنشاق أبخرة المركب (مسحوق تعفير أو جسيمات الرش) . يجب تجنب ملامسة المركب للجلد أو الأعين أو الملابس (تجنب كتابة تعليمات الإسعافات الأولية) .
الرابعة (٤) « مأمون الاستعمال »	لا توجد ضرورة لاتخاذ أية احتياطات	لا توجد ضرورة لاتخاذ أية احتياطات	لا توجد ضرورة لاتخاذ أية احتياطات

جدول (٢ - ١٢) : التحذيرات الخاصة بالاشتعال والانفجار لعبوات الميـد .

درجة الوميض Flash Point	الاحيـاطات المطلوبة والتعليمات
-------------------------	--------------------------------

(أ) العبوات الموجودة فيها الميـد تحت ضغط

درجة الوميض ٢٠ فهرنهايت أو أقل أو يوجد وميض مرتد عند فتح أى صمام .	شديد الاشتعال . المحتويات موجودة تحت ضغط يجب الاحتفاظ بالعبوات بعيداً عن النار والشرارة الكهربية والسطوح الساخنة . تجنب إحداث ثقب فى العبوات أو الضغط عليها . تعريض العبوات لدرجة أعلى من ١٣ فهرنهايت قد يسبب الانفجار .
درجة الوميض أعلى من ٢٠ فهرنهايت وأقل من ٨٠ أو إذا امتد اللهب لمسافة أكثر من ١٨ بوصة إذا حدث على بعد ٦ بوصات من مكان الاشتعال	قابل للاشتعال . المحتويات موجودة تحت ضغط — يحفظ بعيداً عن الحرارة أو الشرارة أو اللهب المباشر . يجب تجنب إحداث ثقب أو الضغط على العبوات . التعرض لدرجة أعلى من ١٣٠ فهرنهايت يسبب الانفجار .

كل العبوات الموجودة تحت ضغط	المحتويات تحت ضغط — لا يجب استعمالها أو تخزينها بالقرب من الحرارة أو اللهب المباشر ، كما لا يجب إحداث ثقب أو الضغط على العبوات — التعريض لأكثر من ١٣٠ قد يحدث انفجارات
-----------------------------	---

(ب) العبوات غير المضغوطة المختصات

٢٠ فهرنهايت أو أقل	شديدة الاشتعال — تحفظ بعيداً عن النار أو الشرارة الكهربية أو السطوح الساخنة .
أعلى من ٢٠ فهرنهايت ، ولا تزيد عن ٨٠ فهرنهايت	قابل للاشتعال — يحفظ بعيداً عن الحرارة واللب المباشر .
أعلى من ٨٠ فهرنهايت ، ولا تزيد عن ١٥٠ فهرنهايت	لا يجب استعمال المركب أو تخزينه بالقرب من أى مصدر حرارى أو لب مباشر

Directions for Use

رابعاً : التعليمات الخاصة بالاستخدام

يجب أن تكتب بطريقة واضحة وكافية ومفهومة للقائمين بالتطبيق الميدانى ، سواء أكانوا عمالاً أم

مشرفين ، حتى يمكن تجنب حدوث أضرار لا مبرر لها . وليس هناك مكان معين على العبوة لوضع هذه التعليمات . وقد تلصق على العبوة الأصلية أو العلبة الخارجية الموجود بها المبيد ، وقد تزود العبوة بورقة منفصلة ، كما في حالة الأدوية . وهنا تجب الإشارة لذلك مثال : « انظر التعليمات في النشرة المرفقة » . وهناك حالات لا تحتم كتابة هذه التعليمات ، كما في المواد الوسيطة التي تدخل في صناعة المبيدات ، والتي لن تتداول بواسطة العامة أو في حالة المبيدات التي يقتصر التعامل بها بواسطة الأطباء البيطريين أو البشريين أو الصيدليات . وهنا يجب النص على ذلك في الملصق الموجود على العبوة « يستخدم فقط بواسطة الطبيب » . وهذا يحدث في الأدوية ، أو في حالة مصانع تجهيز المادة الفعالة لتصبح في صورة قابلة للتداول Formulators لأنها تزود فعلاً بكل المعلومات الخاصة عن تركيب وصفات وسمية المركب ، وقيود استخدامه ، وفعاليته ، وسلوكه .

والتعليمات اللازم كتابتها في هذا المجال يمكن إيجازها في النقاط التالية :

- ١ - رقم القانون الذى تخضع له المادة المتداوله في مجال مكافحة الآفات .
- ٢ - مكان المعاملة ، سواء على النباتات أم الحيوانات ، أم السطوح المعاملة .
- ٣ - الآفة أو الآفات المستهدف مكافحتها على المكان المحدد (٢) .
- ٤ - الجرعة الخاصة بالآفة المحددة على المكان المحدد .
- ٥ - طريقة المعاملة التي تشمل تعليمات ومعدلات التخفيف والأجهزة المناسبة .
- ٦ - عدد مرات المعاملة والفترة بين المعاملات ، دون الإضرار بالبيئة .
- ٧ - طريقة وظروف التخزين ، وكيفية التخلص من العبوات الفارغة . وهذه توضع تحت عنوان «Storage and disposal» .
- ٨ - الاحتياطات الواجب اتخاذها لتجنب حدوث أية تأثيرات جانبية ضارة مثل :
 - تحديد الفترة المعاملة والحصاد والتسويق .
 - تأثير المعاملة على المحصول التالى .
 - تحذير بعدم استخدام المركب على نباتات معينة أو حيوانات معينة .
 - في بعض المبيدات يشترط أن يستخدم المبيد تحت إشراف دقيق من الفنيين المربين .
 - إذا كان المركب يستخدم تحت ظروف مقيدة أحياناً ، وبدون تقيد (علم) في أحيان أخرى يجب عمل ملصقات لكل حالة على حدة ، وتوضح منفصلة عن بعضها ، وتسوق على أنهما مركبات مستقلة ، ولكل واحدة رقم تسجيل خاص بها ، إلا إذا كان المركب يستخدم في الحالتين العامة والمقيدة .

وأى قانون لتداول المبيدات لابد أن يتناول كيفية التخلص من الكميات المتبقية التي لا يمكن استخدامها مرة أخرى في أى برنامج للمكافحة ، وهو ما يطلق عليه : Disposal of Pesticides ، وهي

تشمل المواد العضوية والمعدنية .. فلكل منهما أسلوب معين للتخلص منها يمكن إيجازه فيمايلي :

(أ) **المواد العضوية** فيما عدا تلك الخطيرة على الزئبق ، أو الرصاص ، أو الكاديوم ، أو مركبات الزرنيخ ، ويمكن التخلص منها

١ - بتحويلها إلى رماد ، أى الحرق في أماكن معدة خصيصا لحرق المبيدات ، ويتم ذلك في درجات حرارة مرتفعة أو منخفضة بما يتلاءم مع المدة المطلوبة لتكسير المركبات وعلاقة ذلك بالمناطق السكنية المحيطة بمكان الحريق ، بحيث لا تضر نواتج الحريق أو الانهيار بالبيئة المحيطة كما تحددتها القوانين المعمول بها فيما يتعلق بتلوث الهواء والماء والتربة .

٢ - إذا لم تكن أفران الحريق متوفرة يمكن دفن المبيدات المتبقية في الأرض ، وتوضع علامات تحذيرية حولها .

٣ - قد نستخدم بعض الطرق الكيميائية للتخلص من المبيدات عن طريق تحويلها إلى صورة أخرى لا تضر بالبيئة . وللأسف الشديد لا توجد طرق تغطي جميع أقسام المبيدات ، لذلك نجب استشارة الهيئات المعنية بهذا قبل استخدام أى منها .

٤ - إذا لم تكن أفران الحريق متوفرة ، وكانت هناك صعوبات في عمل مدافن للمبيدات يمكن تخزينها تحت ظروف معينة ، مع اتخاذ الاحتياطات الضرورية من حيث نشوب الحرائق والتسمم ، حتى توجد الوسيلة المناسبة للتخلص من المبيدات .

٥ - وتعتبر طريقة دفن المبيدات في التربة في متنى الخطورة ، خاصة إذا كان مستوى الماء الأرضي قريباً من سطح التربة ، وبذلك تخلق مشكلة تلوث للبيئة يصعب التغلب عليها على المدى البعيد ، خاصة في مناطق الآبار .

(ب) **المواد المعدنية العضوية** ، فيما عدا الخطيرة على الزئبق ، أو الرصاص ، أو الكاديوم

١ - بإحدى الطرق الطبيعية أو الكيميائية لفصل المعادن الثقيلة عن الجزء العضوي الأيدروكربوني ، ثم بعد ذلك تحرق في الفرن المعد خصيصاً لهذا الغرض .

٢ - وإذا لم تتوفر الطرق الموحدة في البند الأول تدفن المبيدات في الأرض بأسلوب خاص .

٣ - وتستخدم الطرق الكيميائية المناسبة بما لا يضر بالبيئة .

٤ - وإذا لم تتوفر الطرق السابقة تخزن المبيدات حتى يمكن التخلص منها .

(جـ) **المواد الخطيرة على الزئبق العضوى أو الرصاص أو الكاديوم والزرنيخ ، وكذلك المبيدات غير العضوية يمكن التخلص منها عن طريق**

١ - تحويلها بالطرق الكيميائية إلى صورة غير ضارة ، وإزالة المعادن الثقيلة . وإذا لم تتوفر هذه الطرق يجب اللجوء إلى .

٢ - تغليف المركبات وتجهيزها في صورة كبسولات ، ثم تدفن في التربة . وإذا لم تتوفر الطرق السابقة تخزن بصفة مؤقتة حتى يتوفر أسلوب ملائم للتخلص من هذه المبيدات .

وهناك قواعد تنظم التخلص من عبوات المبيدات التي تقسم بالتالى إلى ثلاث مجموعات :

المجموعة الأولى : وهى العبوات القابلة للاشتعال ، والمحتوية على المبيدات العضوية أو العضوية المعدنية ، فيما عدا الزئبق العضوى ، أو الرصاص ، أو الكاديوم ، أو المركبات الزرنيخية يجب أن يتخلص منها بالحرق في أفران خاصة ، أو تدفن في التربة . وفي حالات خاصة يسمح للزراع بإجراء هذه العملية في الحقول المكشوفة .

المجموعة الثانية : وتشمل العبوات غير القابلة للاشتعال ، وهذه يمكن غسلها ثلاث مرات ، ويمكن إعادة استخدامها مرة أخرى في مصانع المبيدات .

المجموعة الثالثة : وتشمل العبوات ، سواء القابلة ، أم غير القابلة للاشتعال ، ولكنها تحتوي على الزئبق العضوى ، أو الرصاص ، أو الكاديوم ، أو الزرنيخ ، أو المبيدات غير العضوية . ويمكن التخلص منها بدفنها في مدافن خاصة بتعليمات خاصة .

وللأسف الشديد ليست هناك عملية لتنظيم التخلص من المبيدات المتبقية أو عبواتها في البلاد الفقيرة والنامية . وما يزيد من خطورة المشكلة أن عبوات المبيدات ، خاصة البراميل سعة ٢٠٠ لتر ، والصفايح سعة ٢٠ - ٢٥ لتراً ، تستخدم كخزانات للمياه في الريف المصرى ، بل حتى في المدن مما يؤدي إلى حدوث أضرار على المدى البعيد . ونفس الحال في عبوات البويات والكيماويات المختلفة . ولا يجب أن ننسى ما حدث من المركبات التي تستخدم في صناعة البلاستيك ، خاصة مركبات الأورثوكريزول ، عندما استخدم الناس العبوات الفارغة التي كانت محتوية عليها ، وما ترتب على ذلك من حدوث ظاهرة التسمم العصبي المتأخر .

وتخزين المبيدات Storage يجب أن يتم بأسلوب لا يضر بالبيئة ، وبما لا يؤثر على كفاءة المبيد نفسه إذا كان سيعاد استخدامه مرة أخرى ، وهو ما يعرف بالتخزين المؤقت ، وذلك في مخازن مجهزة جيداً في أماكن معزولة بعيدة عن مصادر المياه الخاصة بالشرب أو الري ، وبعيدة عن المواد الغذائية ، ولا يسمح بدخول غير المسؤولين ، وكذلك تكون بعيدة عن احتمال غمرها بالماء أو تسرب المبيدات للمناطق المجاورة . ولا بد من توفر الإمكانيات الخاصة بإطفاء الحرائق ، وتكون المخازن محمكة الغلق على الدوام ، ومزودة بالعلامات التحذيرية على المبنى من الخارج ، وعلى الحجرات والأسوار ، وكذلك يكتب على كل ما يستخدم في هذه المخازن عبارة « ملوثة بالمبيدات » . ويجب تخزين كل نوع من المبيدات على حدة منفصلاً عن المبيدات الأخرى ، ولكل منها طريقة خاصة للتداول والتخلص منها (الإعدام) كما سبق القول ، ويجب إجراء فحص دورى على العبوات أثناء التخزين للكشف عن حدوث وتآكل أو تسرب للمبيدات ، لذلك يجب أن تزود المخازن بعبوات فارغة كبيرة

توضع فيها العبوات الصغيرة المحتوية على المبيدات ، والتي تآكلت جدرانها ، كما يجب أن تزود المخازن بمواد ماصة ، مثل : الصلصال ، أو الجير ، أو هيبوكلوريت الصوديوم لا استخدامها في حالات الطوارئ الناجمة عن التسرب .

وأثناء التخزين تتخذ بعض الاحتياطات الخاصة بالأمان Safety Precautions ، مثل :

- ١ — تجنب حدوث الكوارث الناجمة عن التسرب
- ٢ — تجنب التداول غير الواعي للمبيدات
- ٣ — عدم السماح بدخول غير المسؤولين إلى المخزن
- ٤ — تجنب تخزين المبيدات بالقرب من المواد الغذائية
- ٥ — فحص جميع العبوات قبل مغادرة المخزن
- ٦ — عدم تناول الطعام أو الشرب أو التدخين في مكان التخزين
- ٧ — لبس القفازات عند تداول المبيدات
- ٨ — عدم وضع الأيدي الملوثة على العين أو الفم أثناء العمل
- ٩ — غسل الأيدي قبل الأكل أو التدخين
- ١٠ — الكشف الطبي الدوري على الأشخاص الذين يتعاملون مع المبيدات الفوسفورية ، أو الكاربامات المحتوية على مجموعة الـ « ن - ألكيل » ، خاصة تقدير مستوى إنزيم الأسيتايل كولين إستريز ،
- ١١ — ارتداء الملابس الواقية التي تغطي الإنسان من تلوث الجلد والاستنشاق .
- ١٢ — اتخاذ الاحتياطات الخاصة بمكافحة نيران الحرائق .

خامسا : قانون تداول المبيدات المصري

ويتضمن قانون تداول المبيدات البيانات الخاصة عن حد المبيد المسموح بتواجده في المواد الغذائية نباتية « حضروات - فواكه وغيرها » ، وكذلك الحيوانية « اللحوم - البيض - منتجات الألبان ... وغيرها » وهي ما يعرف بالـ Tolerance level وهذه الحدود تختلف من مبيد لآخر ، ومن ر لآخر ، تبعاً للظروف البيئية السائدة . وللأسف مرة أخرى لا توجد مثل هذه الدراسات في بلاد الفقيرة والنامية ، لأنها باهظة التكاليف ، وتعتمد هذه الدول على المستويات الموجودة في « انين الأمريكية أو البريطانية أو اليابانية . وهناك بعض الكيماويات والمبيدات التي لا يسمح

بتداولها إلا إذا كانت المخلفات في حدود المسموح به ، تبعاً للقوانين المعمول بها . وهناك مجموعة أخرى معفاة من هذا الشرط ، مثل : الإليثرين ، والأمونيا ، وثاني كبريتور الكربون ، والإيثيلين ثنائي الكلور ، وغيرها . والقسم الأول يشمل جميع أنواع المبيدات الحشرية ، والفطرية ، والأكاروسية ، والنيماطودية ، ومبيدات الحشائش وغيرها . وتقاس كمية المخلفات المسموح بتداولها في المواد الغذائية بالجزء في المليون (ppm) . وفي بعض المركبات الشديدة السمية بالجزء في البليون (ppb) . وكلما قلت الكمية المسموح بها أضاف ذلك قيوداً جديدة في الحصول على مبيدات جديدة ، وكذا إيقاف استخدام بعض المبيدات المتداولة .

ويمكن إيجاز أهم بنود قانون تداول المبيدات المصري الذي صدر عام ١٩٦٧ تحت رقم ٥٠ في النقاط التالية :

١ - تستورد جميع أنواع المبيدات بواسطة الشركات الوطنية تبعاً لتعليمات وزارة الزراعة . ولا بد أن تكون من ضمن المبيدات الموصى بها للاستخدام في مصر .

٢ - تسويق المبيدات يكون من خلال بنك الائتمان والتعاون الزراعي . ويسمح للشركات الوطنية المرخص لها بالاتجار في المبيدات ، مثل : الكبريت ، والزيوت المعدنية ، وبعض مبيدات الحشائش غير الهرمونية ، والمركبات المحتوية على النحاس والزنك ، وبعض المبيدات المأمونة للاستعمال .

٣ - يجب أن تبعاً المبيدات في عبواتها الأصلية ، مع إمكانية وضع التعليمات المناسبة ، خاصة مايتعلق بالسمية ، والاستعمال ، والإسعافات الأولية ... إلخ .

٤ - تكون وزارة الزراعة مسفولة عن إصدار التعليمات الخاصة بالحماية من أخطار التسمم . ويجب أن تكون هذه التعليمات في متناول الجميع ، حيث تنشر سنوياً في الكتاب الذي تصدره الوزارة عن التوصيات الخاصة بالمبيدات ومكافحة الآفات ، والذي يوزع على الزراع ، ومكاتب مكافحة والإرشاد والجمعيات الزراعية .

٥ - ولقد صدر القانون رقم ٤٨ لسنة ١٩٧٧ ، وكان غمرة للتعاون بين وزارتي الزراعة والصحة المصرتين يتناول كل الجوانب الخاصة بالأمان عند تداول أو استخدام المبيدات ، وطبقاً لهذا القانون تم تكوين لجنة في كل محافظة ، أعضاؤها متخصصون في مجال المبيدات من وزارتي الزراعة والصحة وأعضاء من هيئة الطب البيطري . ومهمة هذه اللجنة التنسيق بين الوزارتين فيما يتعلق بتنفيذ القانون في جميع أنحاء المحافظة حتى مستوى القرية ، كما يقوم كل في موقعه بإبلاغ الأطباء البشريين والبيطريين عن أنواع المبيدات ، ومواعيد وأماكن استخدامها ، وكذلك تسجيل حالات التسمم في الإنسان والحيوان ، وتحديد مدى الضرر .

ومرفق مع القانون التعليمات الآتية :

(أ) التعليمات الخاصة بالحماية من التسمم في عمال الرش والمشرفين على عملية مكافحة ، متضمنة نوع الملابس الواقية ومواصفاتها ، وطرق تداول مركّزات المبيدات وعبواتها ، وأجهزة التطبيق ، والتوصيات الخاصة بسلوك العمال ، مثل عدم الأكل أو الشرب أو التدخين أثناء العملية ، وتغيير الملابس ، والاعتسّال بعد العملية ، وكذلك العلامات التي توضح أماكن الرش ، وأنسب طريقة لتخزين المبيدات والتخلص من متبقياتا .

(ب) ومن أهم النقاط التي حددتها وزارة الصحة المصرية مايلي :

- ١ — تقدير سمية المبيدات قبل التوصية بها بالتنسيق مع وزارة الزراعة .
- ٢ — تقدير الحد الذى عنده يحدث تسمم للعمال في مكان المعاملة ، وكذلك الحيوانات .
- ٣ — تقدير سمية المستحضرات التجارية لمعرفة مدى مطابقتها للعينات الأولى التي اختبرت على النطاق التجريبي .
- ٤ — أثناء التطبيق الميداني يجب توجيه العملية بإشراف دقيق وواع ومتابعة حالة العمال ، واستبعاد أى حالة مسكوك فيها .
- ٥ — تحليل عينات الثمار والخضروات قبل التسويق للتأكد من أن المخلفات السامة لا تزيد عن الحد المسموح به .
- ٦ — يجب أن تزود كل مجموعة من القائمين بالرش بصندوق الإسعافات الأولية كامل المحتويات .

ومن أهم البنود في قانون المبيدات المصرى أنه لايجوز نقل المبيدات من محافظة إلى أخرى إلا بترخيص من وزارة الزراعة ، كما لايجوز نقلها داخل المحافظة إلا بتصريح من مدير الزراعة المختص ، كما لايسمح بتداول المبيدات ، ولايفرج عن المستورد منها إلا إذا ثبتت مطابقتها لمواصفاتها الكيميائية والطبيعية ، واجتيازها للاختبارات البيولوجية . ويتضمن القانون وصفاً دقيقاً لكيفية أخذ العينات لتحليلها في حالة العينات السائلة وغير السائلة لمعرفة مدى مطابقتها للمواصفات من عدمه . ولصاحب الشأن أن يتظلم من نتيجة التحليل خلال مدة لا تزيد عن ١٥ يوماً من تاريخ إبلاغه بها وله أن يطلب إعادة التحليل وإلا سقط حقه في التظلم ، واعتبرت النتيجة نهائية ، كما تضمن القانون عدم القيام بصنع مبيدات الآفات الزراعية أو تجهيزها بغير ترخيص من وزارة الزراعة ، وصلاحية الترخيص خمس سنوات تجدد بناء على طلب رسمي . ومن الضروري أن يسلك المرخص له سجلاً مرقوماً ومخموماً بخاتم وزارة الزراعة يقيّد حركة الإتجار . ويجب الاحتفاظ بهذا السجل لمدة خمس سنوات من تاريخ آخر قيد فيه .

ولكى تكتمل الصورة عن الوضع في مصر حددت وزارة الزراعة في نهاية عام ١٩٨٣ بعض الضمانات والشروط من الشركات المنتجة لمبيدات الآفات حتى يمكن سحب مركباتها في مصر :

١ — اسم طالب التسجيل ، وعنوانه ، وصناعته ، ورقم البطاقة العائلية أو الشخصية ، وشهادة من الشركة تتيح للشخص أن يتوب عن الشركة في تقديم البيانات المطلوبة .

٢ — اسم المبيد التجارى باللغة العربية والإنجليزية ، ونسبه المادة الفعالة فيها ، وتقديم طلب التسجيل للمبيد ، تبعاً لنسبه المادة الفعالة . وفي حالة وجود أكثر من مستحضر ينص على ذلك ، بحيث يشمل التسجيل جميع المستحضرات المسموح بدخولها واستخدامها في مصر .

٣ — الاسم الكيميائي ، والرمز البنائي ، والمواد المساعدة المضادة ، والمشابها .. الخ

٤ — اسم الشركة والمصنع الذى أنتجه وجنسيته .

٥ — شهادة تثبت تسجيل المبيد (بنفس نسبة المادة الفعالة) ، والتركيب في بلد الإنتاج أو البلاد الأخرى المتقدمة .

٦ — أغراض استعمال المبيد وفعاليتيه ضد الآفات ومعدلات الاستعمال ضد كل آفة .

٧ — طريقة استعمال المبيد .

٨ — تذكر جميع البيانات التى ستوضع على العبوة .

٩ — شكل ومواصفات العبوات .

١٠ — طريقة التقدير والتحليل الكيميائي للمركب ومتبقاته المختلفة .

١١ — معامل التوزيع بين الماء وكحول الأوكتانول .

١٢ — معدل التوزيع بين التربة والماء في أنواع التربة المختلفة .

١٣ — النشرات الفنية وأى أبحاث علمية منشورة .

١٤ — بيانات خاصة لسميه المركب على الإنسان ، والحيوان ، والكائنات المائية ، والنبات تشمل :

(أ) مدى سمية المبيد للإنسان والحيوان ، والنبات ، مع بيان الجرعات القصوى التى يمكن أن يتحملها كل كائن ، وطرق الوقاية والإسعاف ، وتشمل بيانات السمية أرقام السمية المخادة بالفم أو الجلد والاستنشاق ، كذلك السمية العصبية المتأخرة ، والسمية النصف مزمنة ، والسمية المزمنة ، حاصة التأثيرات السرطانية ، والتأثيرات على النحل ، ومدى احتمال حدوث التشوه في الأجنة .. إلخ .

- (ب) نصف عمر المبيد حيويًا وطبيعيًا حسب طريقة استخدام أو تخصص المبيد .
- (ج) أى دراسات تتعلق بالسمية أجريت عل كائنات أخرى نافعة ، مثل : النحل : والحشرات المفترسة ، والمتطفلة ، والتأثير على عناصر البيئة عمومًا ، والنبات ، والأسماك .
- (د) حد الأمان إذا كان المبيد يستعمل على مواد تستهلك بشريًا أو حيوانيًا .
- ١٥ — مضادات التسمم والعلاج السريع فى الحقول ، والذى سيجرى بواسطة الطبيب .
- ١٦ — إقرار من الشركة بأنها ستقدم أى بيانات تستجد بخصوص المركب إلى الجهات المعنية .
- ١٧ — فى حالة مبيدات الحشائش يذكر مدى البقاء فى أنواع التربة المختلفة والمحاصيل .
- ١٨ — البيانات الخاصة عن قابلية المبيد أو المركب لخلطه مع غيره من المبيدات أو الأسمدة وبعد اجتياز المبيد للشروط والمتطلبات الموضحة أعلاه يسمح بتجربة المبيد تمهيداً لتسجيله . وهناك عقوبات منصوص عليها فى القانون ٥٣ لعام ١٩٦٦ لكل من يقوم بإعطاء بيانات غير صحيحة ، أو إخفاء معلومت تتعلق بالأضرار الناتجة من استخدام المركب أو المبيد .
- وفى نهاية هذا الباب يمكن القول — وبأمانة — إننا فى مصر بدأنا فى الاتجاه السلم نحو تنظيم وتقييد استخدام المبيدات بما يحقق الهدف المنشود فى مجال مكافحة الآفات ، وزيادة إنتاجية المحاصيل ، وحماية صحة الإنسان والبيئة التى يعيش فيها من أية أضرار أو أخطاء ناجمة عن التلوث بالمبيدات .
- وفىما يلى صور طبق الأصل للنشرات العلمية والتطبيقية لمبيدين حشريين يستخدم فى مصر على نطاق واسع فى برامج مكافحة الآفات .



SUMITHION 50% EC

سوميثيون ٥٠٪

ماركة مسجلة لشركة سوميثومو كيميكل اليابانية

المادة الفعالة - فينيتروثيون ٥٠٪ وزن/ وزن

مواد غير فعالة ٥٠٪ وزن/ وزن

المادة المستحضرة على هيئة مركز قابل للاستحلاب يحتوى الكيلو جرام على ٥٠٠ جرام مادة فعالة

يحفظ بعيداً عن متناول الأطفال

تحذير - مادة سامة

الإسعافات الأولية

- ١ - في حالة التناول عن طريق الفم لا يعطى المصاب أى دواء يسبب القيء ، ولا أية سوائل ، ويوضع المصاب في حالة استرخاء وهذوء تام ، ويستدعى الطبيب .
- ٢ - في حالة تلوث الجلد تنزع جميع الملابس الملوثة ، ويفسل الجلد جيداً بالماء والصابون ، ويستدعى الطبيب .
- ٣ - في حالة تلوث العين وبروزها تغسل جيداً - وباستمرار بالماء التنظيف لمدة ١٥ دقيقة ، ويستدعى الطبيب .
- ٤ - في حالة ظهور أعراض التسمم ينقل المصاب بعيداً عن مكان الرش ، ويستدعى الطبيب فوراً ، ويحقن المصاب بسلقات الأتروبين ، أو الباراليدوكسين .

التجهيز

بمعرفة شركة كفر الزيات للمبيدات والكيميائيات بتصريح من شركة سوميثومو كيميكل اليابانية الموزعون بجمهورية مصر العربية .

شركة لانسز النيل - ٣ ش المدينة المنورة - الدق

الإستعمالات

يستخدم مبيد السوميثيون طبقاً لتوصيات وزارة الزراعة في إبادة الحشرات القشرية ، والبق الدقيقى على الموالح ، وحشرة البلفيناريا على الجوافة ، وبق الهيسكس على التوت ، وأنى دقيق الرمان على نخيل البلح ، وفراشة درنات البطاطس على البطاطس في الحقل .

طريقة الاستعمال

يستخدم طبقاً لتوصيات وزارة الزراعة ، وذلك بإضافة المبيد بالجرعة اللازمة إلى قليل من الماء في موتور الرش ذى القلاب ، مع التقليب الجيد ، ثم تضاف باقى كمية الماء مع التقليب للحصول على محلول متجانس ، وترش الأشجار رشاً منتظماً ومتجانساً .

المحصول

- ١ - الموالح : يستخدم بنسبة ١ر٥ فى الألف لمكافحة الحشرات القشرية
- ٢ - الجبوة : يستخدم بنسبة ١ر٥ فى الألف لمكافحة حشرة البلقيناريا صيفاً عندما تبلغ الثمار ثلث حجمها الطبيعي
- ٣ - التوت : يستخدم بمعدل ١٥٠ سم^٣/ ١٠٠ لتر ماء لمكافحة بق الحيسكس الدقيقى
- ٤ - نخيل البلح : تستخدم بمعدل ٢٥٠ سم^٣/ ١٠٠ لتر ماء لمكافحة أى دقيق الرمان ، وترش الأشجار مرة واحدة فقط
- ٥ - البطاطس : يستخدم بمعدل ١ر٥ لتر للفدان لمكافحة فراشة درنات البطاطس فى الحقل

فترة السماح قبل الدخول فى المناطق المعاملة

يراعى عدم قطف الثمار قبل مضى ٣٠ يوماً من استخدام المركب

بيانات تحذيرية عن مخاطر المركب

(أ) الإنسان وحيوانات المزرعة

قليل السمية بالنسبة للإنسان وحيوانات المزرعة

(ب) الحشرات النافعة

قليل السمية على الأسماك والنحل

طريقة الحفظ والتخزين

يُحفظ فى أماكن مغلقة بعيدة عن الحرارة .

كيفية التخلص من العبوات الفارغة

يجب كسر العبوات الفارغة وعدم استخدامها فى أغراض أخرى .

احتياطات عامة يجب مراعاتها عند استعمال المركب

- ١ - يجب تجنب ملامسة المبيد للجلد والعين والملابس ، وكذلك تجنب استنشاق أبخرة المبيد .

- ٢ - يجب عدم تناول الأطعمة أو التدخين أثناء الرش .
- ٣ - التأكد من إحكام غلق العبوات وحفظها بعيداً عن أى مصدر للحرارة أو اللهب أو الشرارة الكهربائية .
- ٤ - يجب حفظ المبيد بعيداً عن مياه الشرب والمواد الغذائية ، وبعيداً عن تناول الأطفال .

ضمان

عام على الأقل تحت ظروف التخزين المناسبة .

مبيد للأفات محدد الاستخدام
يستعمل فقط بواسطة المتخصصين في مكافحة
الافات ، أو تحت إشرافهم المباشر

MEOTHIRIN® 20 EC

ميولرين ٢٠٪ قابل للاستحلاب

٢٠٪ وزن/ حجم

٨٠٪ وزن/ حجم

ماده فعالة فينبروثالرين

مادة غير فعالة

١٠٠٪

المادة المستحضرة على صورة مركز قابل للاستحلاب يتنوى على ٢٠٠ جم مادة فعالة في اللتر

يحفظ بعيداً عن تناول الأطفال
خطر - مادة شديدة السمية



الإسعافات الأولية

في حالة التناول عن طريق الفم يدفع المصاب للقيء .

في حالة الاستنشاق يجرى للمصاب تنفس صناعي .

في حالة تلوث الجلد يغسل جيداً بالماء والصابون .

في حالة تلوث العين تغسل جيداً بالماء والصابون .

جهاز بمعرفة مصنع كفر الزيات للكيماويات والمبيدات يترخص من شركة سوميترو وتحت إشرافها

الوزن الصال

مدينة كفر الزيات جمهورية مصر العربية

الاستعمالات

يستعمل الميوثرين كعلاج مشترك لديدان اللوز القزنفلية ، والشوكية ، ودودة ورق القطن أثناء الرش الدورى فى حقول القطن .

طريقة الاستعمال

يستعمل رشاً على صورة محلول مائى بالرشاشات الأرضية والموتورات ، كذلك الطائرات

المحصول : القطن

معدل الاستخدام :

يستعمل بمعدل ٧٥٠ سم^٣ للفدان .

فترة السماح قبل الدخول فى المناطق المعاملة

بالمركب يومان (٤٨ ساعة)

.. بيانات تحذيرية عن مخاطر المركب

(أ) للإنسان وحيوانات المزرعة : متوسط السمية

(ب) للحشرات والكائنات النافعة : متوسط السمية على النحل والأسمك ، مثل جميع البيثرينات المصنعة .

(ج) البيئة : ذو ثبات عالٍ فى التربة ، ولا يضر بالنباتات المعاملة ، ولا يتجمع فى الكائنات الحية .

(د) مخاطر طبيعية وكيميائية : مثل جميع البيثرينويدز يندث هياجاً مؤقتاً للجلد عند التعرض المباشر .

طرق الحفظ والتخزين

يحفظ فى أماكن مغلقة بعيداً عن الرطوبة والحرارة غير العادية .

كيفية التخلص من العبوات الفارغة

يجب كسر العبوات الفارغة وعدم استعمالها لأية أغراض أخرى ، وتدفن فى الصحراء .

احتياطات عامة يجب مراعاتها عند استعمال المركب

١ - يجب تجنب استنشاق أبخرة المبيد

٢ - يجب حفظ المبيد بعيداً عن مياه الشرب أو الطعام وعن تناول الأطفال .

٣ - يجب تجنب ملامسة المبيد للجلد أو العين .

٤ - يجب غسل الأيدي والوجه بالماء والصابون .

٥ - يجب ارتداء الملابس الواقية عند التطبيق .

٦ - التأكد من إحكام غلق العبوات وحفظها بعيداً عن أى مصدر حرارى أو كهربى أو اللهب المباشر .

ضمان :

عامين على الأقل تحت ظروف التخزين المناسبة

الفصل الثالث

أساسيات تحليل وتقدير مستحضرات ومخلفات المبيدات

أولا : مقدمة

ثانيا : أسس تحليل مستحضرات المبيدات

ثالثا : أسس تقدير مخلفات المبيدات

رابعا : المشاكل المتعلقة بتقدير مخلفات الثابتة

خامسا : الاعتبارات الواجب مراعاتها قبل أخذ العينة

سادسا : الاعتبارات الواجب مراعاتها عند أخذ العينات

سابعا : تجهيز العينات

الفصل الثالث

أساسيات تحليل وتقدير مستحضرات ومخلفات المبيدات

أولاً : مقدمة

منذ عشرين عاماً فقط كانت حياة الباحث الذى يتناول الكشف عن وجود المستحضرات وتقدير مخلفات وبقايا المبيدات هادئة نسبياً ، حيث كانت المركبات السائدة فى ذلك الوقت قليلة العدد ، وكان القائمون على هذا الموضوع ذوى دراية تامة بطرق تحليل الزرنيخ ، والرصاص ، والفلورين ، والبيرثرين ، والروتينون وغيرها . وبتقدم اكتشاف وتطور العديد من أنواع المبيدات العضوية المصنعة زال هذا الهدوء النسبى ، وأصبحت مهام هذا الباحث فى صعوبة دائمة ، حيث إنه يقوم بتقدير أجزاء أو آثار صغيرة جداً يصعب الكشف عنها من مخلفات المبيدات ، خاصة فى الأغذية والمواد الغذائية الضرورية للإنسان والحيوان . وأحسن تشبيه لهذا الموقف هو كمن يبحث عن إبرة فى كومة ضخمة من القش . وعلى سبيل المثال .. فإن وجود مخلفات جزء واحد فى المليون من أى مبيد كيميائى فى المادة تحت التحليل تعنى أنه يجب تقدير واحد ميكروجرام فى جرام واحد من هذه المادة . ولما كانت معظم طرق التحليل الكيميائى المتاحة فى معظم المعامل ، خاصة فى الدول النامية ، تستطيع الكشف عن المخلفات فى حدود ١٠ ميكروجرام ، فإنه يصبح على عاتق الكيميائى أن يقوم بفصل هذه الكمية من عينة مقدارها ١٠ مليون ميكروجرام ، مع الأخذ فى الاعتبار وجود شوائب كثيرة يجب التخلص منها ، منعاً للتداخل عن طريق عمليات التنظيف Clean-up . وهناك الكيميائى المسئول عن اختبارات الجودة فى المستحضرات ، وتقدير المخلفات فى المواد الأخرى Formulation or residue chemist .

ويكون معمله مجهزاً بأكثر من طريقة كيميائية لهذا الغرض ، وعليه وحده أن يختار أفضل الطرق اعتماداً على تجربته الشخصية ، ومنها على سبيل المثال .. الطرق الإسبكتروفوتومترية ، والكروماتوجرافية ، واستخدام النظائر المشعة ، والبيوكيميائية ، والحيوية .

ونظراً للتأثيرات السامة المباشرة للمبيدات على الإنسان ، فقد قامت منظمة الأغذية بوضع قانون يمنع ويحرم إضافة أى مواد ضارة أو سامة للغذاء ، إلا فى الحالات الضرورية ، بحيث لا تتدخل هذه

المواد في إنتاجية المحاصيل المعاملة . ولقد فقد هذا القانون فعاليته ، نظراً لأنه لم ينص على ضرورة تقدير الحد الآمن Tolerance لهذه المواد المضافة . والآن أصبح من واجب الحكومات أن تعلن وتنبه على مخاطر وسمية هذه المواد . ولم يعد هذا القانون قادراً على تغطية جميع المواد الكيميائية التي فرضت نفسها لدورها الرهيب في زيادة إنتاجية المحاصيل المختلفة ، مثل : الأسمدة ، والمواد الهرمونية النباتية وغيرها .

والاصطلاح المادة الإضافية Food additive التي يؤدي استخدامها إلى الإسهام في تكوين أو تحسين المنتج الغذائي ، سواء من ناحية الإنتاجية أم التصنيع أم التعبئة أم التجهيز أم النقل أم التعليب .. إلخ . ولا تدخل ضمن هذا التعريف المبيدات بأنواعها المختلفة . ولا يجب إغفال أثر هذه المواد على الغذاء ، فربما يكون من بينها ما يحدث تأثيرات جانبية ضارة ، وقد تكون أخطر مما تحدثه المبيدات ، وهذا دعا إلى القول بأنه لا توجد أى مادة غير سامة أو مأمونة ، حيث تسبب بعض المواد الإضافية تأثيرات سرطانية في الإنسان والحيوان .

وهناك التعبير صفر التحمل zero tolerance ، وهذا يعنى عدم السماح بوجود ولو جزئى واحد من المبيد أو المادة الإضافية في الغذاء الناتج من معاملة النباتات بهذا المركب الكيميائى . أما من الناحية العملية ، فإنه يعنى عدم تواجد أى كمية من المخلفات الخاصة بهذا المركب تبعاً لمقدرة وسائل الكشف في معامل التحليل .

وهذا التعبير يأخذ في اعتباره الآن مدى حساسية طرق التحليل المتاحة ، والتي في متناول الكيميائى . وعلى سبيل المثال .. فإن طريقة الكروماتوجرافى الغازى المزودة بصائد الإلكترونات يمكنها تقدير أقل من ٠.٠٠١ ميكروجرام من المبيدات الكلورينية ، بينما الكروماتوجرافى الورق قادر على تقدير ٠.١ ميكروجرام فقط من نفس المركبات . فإذا فرض اختبار طريقة مناسبة وحجم عينة مناسب (١٠٠ جرام) ، وكانت حساسية طريقة التقدير الكشف عن ٠.٠٠١ ميكروجرام ، فإن معنى صفر التحمل في هذه الحالة ٠.٠٠٠٠١ جزء في المليون ، ولو أمكن لأحد تقدير ٠.٠٠١ ميكروجرام من مبيد ال د . د . ت ، فإنه يظل باقياً في العينة 2×10^{-12} لا يمكن تقديرها بهذه الوسيلة والإمكانات .

ثانياً : أسس تحليل مستحضرات المبيدات Formulation

من البدئى أن تجهز المعامل لتكون قادرة على تحليل المبيدات المجهزة (المستحضرات) عند استلامها للعينات من أى مصدر ، بصرف النظر عن نوع المبيد والصورة النهائية له . وكلمة مبيد آفات Pesticide في هذا المجال تشمل المبيدات الحشرية ، والفطرية ، والحشائشية ، والنيماطودية ، ومنظفات الخمر وغيرها ، وكذلك المواد الجاذبة والطاردة ، بالإضافة للمواد المحسنة التي تضاف للمبيد الفعال . ومن أوائل البدئيات أن تجهز المعامل بوسائل الكشف الضوئية ، والكيميائية ، والطبيعية ، وهذا ما سنتناوله في هذا الجزء .

١ - فلسفة تحليل مستحضرات المبيدات

(أ) التأكد من مدى مطابقة المستحضرات للمواصفات القياسية **Quality Control**

حيث يقوم مصنعُ التخليق أو التجهيز بتقريب وتحويل طريقة التحليل الكيميائي ، بحيث تكشف - وبسرعة وبكفاءة مقبولة - عن مدى مطابقة المستحضر للكيف المطلوب ، وغالباً ما يكون لكل مصنع وحدة أو أكثر ملحقة به ومجهزة لهذا الغرض .

(ب) المتابعة الدورية المنتظمة للتأكد من مطابقة المستحضر للمواصفات

Regulatory Control

ويكون ذلك عن طريق أخذ عينات دورية ومنتظمة من التحضيرات المختلفة بواسطة رجال المصنع ، وكذلك رجال المتابعة التابعين للوزارة أو الهيئة المعنية للتأكد من مدى مطابقة التحضير للمواصفات المسجلة للمبيد . وهذا يتيح الكشف عن أخطاء التحضيرات ، وتحديد إن كانت عارضة أم مقصودة ، كما يمكن الحكم على صلاحية التخزين أو وجود الغش التجاري .

(ج) لدوين أو تسجيل النتائج الخاصة بالتحليل **Reporting of results**

يجب أن تسجل النتائج التي أسفرت عنها التحليلات بصفة منتظمة في دوريات موثقة لهذا الغرض ، حتى تكون في متناول كل شخص يعمل في هذا المجال . وتقوم الشركات الكبيرة غالباً بتوزيع النشرات والنماذج المطبوعة لهذا الغرض .

(د) ربط طريقة تحليل المستحضرات وتقدير المخلفات

Formulation versus residue analysis

من الضروري أن تتبع نفس طريقة تقدير المخلفات الصغيرة عند تحليل المستحضرات للتأكد من مواسفتها . ومن الصعب تحقيق ذلك من الناحية العملية . وفي بالفرض إيجاد طرق تحليل غير عالية الحساسية ، ولكنها سريعة ، وتجزز وتتحقق الهدف المطلوب في فترة بسيطة ، حيث يقوم المصنع بتجهيز ما يقرب من ١٠٠ تحضيرة في اليوم الواحد . أما طريقة تقدير المخلفات الدقيقة Residues ، فتصبح ضرورية ، ويجب اتباعها إذا لم يكن هناك بديل لها ، أو إذا كان المستحضر الناتج سيخفف بدرجة كبيرة . وفي هذه الحالة لا بد من إجراء عمليات تنقية أو تنظيف Clean-up للتخلص من الشوائب التي لا بد أن تتدخل وتؤثر في كفاءة التقدير ، وما يستتبع ذلك من أحكام خاطئة . أما في حالة تقدير المستحضرات ، فليس هناك ضرورة لعملية التنقية .

Sample handing and storage

٢ - تداول وتخزين العينات

من المتبع أن تجمع العينات بصورة منتظمة من أماكن تواجدها ، وترسل إلى معامل التحليل

المسجلة والمعروفة . وتأخذ كل عينة رقماً كودها سرياً ، كما يجب أن تكون العينة مصحوبة بتقرير من المشرفين على هذه العملية يتضمن مصدر ورقم العينة . وفي البداية يجب أن يتأكد الكيميائي من إحكام غلق العبوة وعدم حدوث أى نوع من الغش التجارى Tampering ، وعليه أن يقارن الرقم الموجود عليها بتقرير المشرف . وعلى سبيل المثال .. إذا ما تضمن التقرير أن العينة المطلوب الكشف عنها عبارة عن مخلوط يحتوى على الكبريت ، فإنه من الوهلة الأولى يتأكد الكيميائي أن لون العينة أصفر وعلى صورة مسحوق . فإذا كانت سائلة أو ذات لون مختلف ، كان ذلك دليلاً مؤكداً على حدوث خطأ ما عند الجمع أو الترقيم ... والخطوة التالية بعد الفحص الأول إعطاء العينة رقماً للتحليل خاصاً بالمعمل Laboratory number ، ويسجل هذا الرقم . وبعد تعريف العينة تماماً توضع كل البيانات المتاحة في دفاتر التحليل الخاصة بالمعمل ، فقد يحتاج إليها في المستقبل . ويقوم الكيميائي بكتابة تقرير سريع ومفصل عن كل عينة ، ويقدم للجهات المسؤولة والمعنية بالأمر .

ويراعى عند جمع العينات عدم الإسراف في الكميات ، ويكتفى بالكميات التي تحقق الغرض ، حيث تكفي جرامات قليلة لعملية التحليل ، أما إذا كانت عينة المبيد يراد بها تمثيل عدة آلاف من الأطنان أو الجالونات ، فلا بد من أن تكون كبيرة وبصورة مناسبة ، ومثلة لمجموع العينات مجال الدراسة ، مع الأخذ في الاعتبار أن جزءاً واحداً من العينة سيظل في المعامل وفي متناول أى محكمين آخرين . ويفضل جمع العينات في أوان زجاجية محكمة الغلق تماماً ، وبعيداً عن أى مصدر للتلوث والأغطية الكلوتشوك لهذه الأواني غير مناسبة ، خاصة في حالة التحاليل والسوائل المركزة .

وبعد انتهاء التحليل وتدوين البيانات تحفظ بقية العينات التي حلت في المعمل لفترة محددة ومعلومة ، فقد تؤدي الظروف للحاجة إليها في حالة نشوء مشكلة ، وذلك للتأكد من نتائج التحليل ، وحتى يمكن الفصل عند حدوث منازعات بين الشركة المنتجة وجهات استخدام أو توزيع أو حفظ هذه المبيدات . وعندما تنقل العينات من المعمل يجب أن تدون في أرقام ودفاتر خاصة لمعرفة أسلوب وطريقة الحفظ . وفي حالة التخلص من عينات التحليل يجب أن يتم ذلك ، بحيث لا يتسبب ضرر لأى كائن حي بصورة أو بأخرى . ويتم ذلك بعمل حفرة خارج نطاق المدينة ، وتدفن بها هذه السموم ، ويهال عليها التراب ، كما يفضل وضع علامات تحذيرية زيادة في الاحتياط . \ وتحزن العينات التي انتهى تحليلها في أماكن مغلقة وعليها نفس الأرقام والبيانات ، حتى يمكن للكيميائي الرجوع إليها عندما يستلزم الأمر . ويكون التخزين في أماكن مظلمة ، حيث إن الضوء ودرجات الحرارة المختلفة تؤدي في معظم الحالات إلى تغيير في التركيب الكيميائي للمبيد ، وقد تحدث تفاعلات داخلية تنتج ممتلآت مختلفة . ومن الثابت أن الحرارة والبرودة تسبب تطاير المذيب أو إعادة تبلور المادة الفعالة من السائل الموجودة فيه . ومن الأفضل إجراء عمليات التحليل فور وصول العينات لمعمل التحليل مباشرة .

٣ - استخلاص وفصل العينات Extraction and Separation procedures

القرار الأول الذي يجب أن يتخذه الكيميائي هو تحديد الطريقة المناسبة لتحليل العينة

ومعظم العينات يمكن تحليلها مباشرة بدون عملية استخلاص ، بينما هناك كثير من الأسباب تحمى عملية الاستخلاص في العينات الأخرى ، كما في المخاليط التي يجب فصل مكوناتها أولاً بطرق الفصل الكروماتوجرافي . ومن أشهر طرق الاستخلاص تلك التي يستخدم فيها جهاز « سوكسلت » مع أحد المذيبات العضوية المتطايرة . وفي التقدير اللون للمبيدات الملاثيون ، والباراثيون ، والبارانتروفيثول بجهاز مستخلص كحول للتحليل . ولابد من تجهيز مستخلصات في حالة مساحيق التعفير إذا أريد تقديرها بالطرق اللونية أو الضوئية . وتتوقف كفاءة التقدير — لحد كبير — على مدى التوفيق في اختيار المذيبات المناسبة ، والتي تتحدد بدرجة الذوبان ، ودرجة الثبات والتطاير ، والنقاوة والشم .. ومن أحسن المذيبات للتقدير بالأشعة فوق البنفسجية : الأسيتونتريل ، والسيكلوهكسان ، والميثانول . ومن أحسن طرق الفصل نذكر أعمدة الكروماتوجرافي . وعلى سبيل المثال .. يمكن فصل مكونات مخلوط من مبيدات ال د . د . ت ، الألدرين ، والديلدين ، والأندرين ، ومشابه جاما سادس كلورور البنزين بوضع العينة في عمود يحتوي على حمض السيليسيليك Silicic acid .

ثم يزاح مخلوط المبيدات باستخدام مذيبات النتروإيثان والهكسان . ويؤدي اختلاف درجة ذوبان المركبات في المذيبين المذكورين إلى اختلاف درجة تحركها في العمود ، وبالتالي يمكن فصلهما كلية ، حيث تجمع المرشحات وتقدر بالطريقة المناسبة .

وفي حالة عينة تحتوي على مبيد عضوي مخلوط مع الكهيت ، فإنه يمكن فصلهما بفصل عينة موزونة بمذيب الأسيتون المشبع بالكهيت لإزالة المبيد العضوي ، وبعد تجفيف المتبقى بوزن وغسل بثاني كبريتور الكربون الخالي من الكهيت ، ومن الوزن الجاف المتبقى يمكن معرفة كمية الكهيت التي كانت في العينة الأصلية .

ولا يكون الفصل ضروريا إذا استخدمت طرق متخصصة Specific لتقدير المبيد في المخلوط ، بشرط عدم حدوث تداخل بين المركبات بما يؤثر على كفاءة التقدير ، ومثال ذلك مخاليط المبيدات الفوسفورية والمبيدات الكلورينية .

ومثال آخر لأهمية الفصل عند تقدير البيزيرين المخلوط بالمنشط المعروف « البرونيل بيونوكسيد » ، حيث إن تحليل أحدهما في وجود الآخر يخلق كثيراً من المشاكل ، لذلك وضعت طريقة خاصة لفصلهما وتقديرهما استخدمت فيها وسائل مساعدة للفصل الكروماتوجرافي ، وحدث نفس الشيء لفصل مبيد الروتينون عن المركبات الموجودة معه .

Types of analysis

٤ - أنواع التحليل

يمكن القول بوجه عام إن تحليل مستحضرات المبيدات يشتمل على ثلاث طرق رئيسية هي : الطرق الطبيعية ، والكيميائية ، واستخدام الأجهزة في التقدير ، كما تشمل بعض وسائل التقييم الحيوي

واحتمارات قياس الجودة والتأكد من الموصفات .

Physical methods

(أ) الطرق الطبيعية

وهي تمثل الطرق الخاصة بفصل وعزل المبيدات طبيعيا ، دون إحداث أية تغيرات كيميائية بها ، كما في طرق الاستخلاص والفصل الكروماتوجرافي . ومثال ذلك : فصل الكيبت من المساحيق المحتوية عليه بالاستخلاص البسيط ، ثم تبخير الزيت ، ووزن الكيبت ، وحساب المحتوى الكيبتى فى العينة . ويفضل الفصل الكروماتوجرافى عند تحليل المبيدات الكلورينية ، مثل : الألدرين ، والـ د . د . د . ت .

Chemical methods

(ب) الطرق الكيميائية

وهي تعتمد على إحداث تغير كيميائى فى المركب يمكن قياسه عن طريق اللون مثلا ، وبذلك يمكن رسم علاقة بين تركيزات المبيد والتغير الناتج . ومن أكثر الطرق شيوعا مع مستحضرات المبيدات طريقة التحليل اللونية ، وتحويل المركبات الكلورينية إلى كلورين غير عضوى ، أو تقدير الغاز المنطلق من التفاعل ، أو تقدير ناتج التحول الكيميائى بطريقة كمية . ومعظم المبيدات الفوسفورية تتفاعل كيميائيا لتعطى مادة قياسية يمكن قياسها ، ومثال ذلك مبيد الباراثيريون ، والميثيل باراثيريون اللذان يعطيان عند التحليل القلوى مركب البارائيتروفينول ذا اللون الأصفر الذى تتناسب كثافته مع التركيز .

ويتحلل مبيد الملاثيون قلويا ، وينتج مركب الداى ميثايل فوسفات الذى يعطى معقداً نحاسيا أصفر ذاتيا يتخذ كأساس للتقدير . وفى حالة المبيدات الفطرية من مجموعة الداى ثيوكاربامات يؤدى التحلل القلوى لإنتاج غاز ثالى كيتور الكربون الذى يقدر كيميائيا بالنقيط باليود .

Instrumental methods

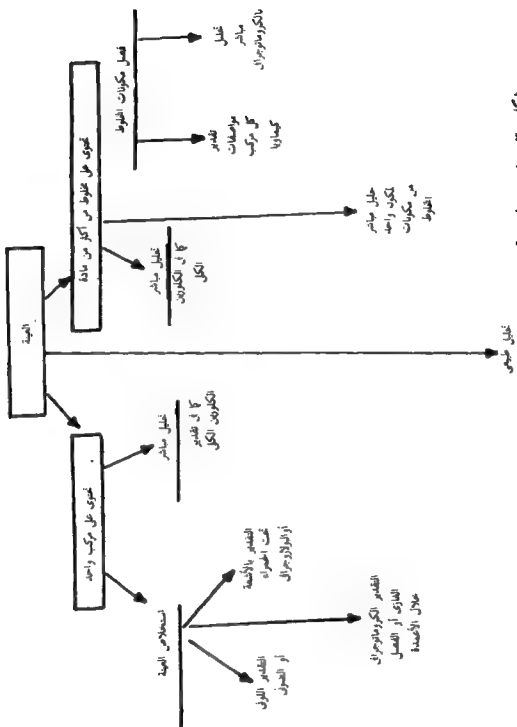
(جـ) طرق استخدام الأجهزة

وهي تشمل علاوة على الطرق اللونية طرق استخدام الأشعة فوق البنفسجية ، والأشعة تحت الحمراء ، والكروماتوجرافى الغازى وغيرها .
والشكلا (٣ - ١) يوضح خطوات تحليل مستحضر المبيد الصلب أو السائل .

Bioassay

(د) القيم الحيوى

ويستخدم على نطاق ضغير فى تحليل مستحضرات المبيدات ، وعلى نطاق أكبر فى تحليل الخلفات ، وفيه يستعمل العديد من الكائنات الحية ، مثل : يرقات التاموس ، والذباب المنزلى ، وذبابة الـ دروسوفيللا ، وبعض حيوانات البحر المالح وغيرها . كما تستخدم بعض أنواع من النباتات للكشف عن وجود مبيدات الحشائش ومنظمات النمو . وهذه الطريقة تحتاج لأعداد كبيرة من المكررات ، حتى يمكن إجراء التحليل الإحصائى للناتج ، وكذلك تجنب تربية سلالات حساسة من كل كائن فى المعمل تحت ظروف قياسية ، ومع ذلك فإن هذه الطريقة مازالت غير شائعة فى معامل التحليل ، بالرغم من كفاءتها .



شكل (٣ - ١) : خطوات تحليل مستعصر المبدأ الصلب أو السائل .

(د) اختبارات الجودة

Quality tests

من الضروري إجراء اختبارات للتأكد من ثبات Stability المستحضرات تحت الظروف المختلفة .
وبوجه عام تختبر كفاءة المستحضرات المركزة والمساحيق القابلة للبلل لمعرفة مدى انتشارها في الماء بعد إضافة المواد الناعمة والمستحلبة وزمن بقاء المحلول أو المادة الصلبة منتشرة في الماء . وهذه الاختبارات متفق عليها دولياً ، وتجرى بطرق قياسية ، ولكنها في معظم الأحيان تعتمد على حكم القائم بالتحليل . كما أن مساحيق التعفير تعطى أحسن النتائج عندما يكون قطر الجسيم ١٠ — ٥٠ ميكرون ، حيث تكون لها درجة التصاق كبيرة بالسطوح المعاملة .

قائمة العاملين بعمل تحليل المبيدات

- ١ — مدير العمل ، ويكون حاصلًا على دكتوراه في الكيمياء .
- ٢ — المسئول عن معمل الاستخلاص يكون حاصلًا على بكالوريوس ، الكيمياء ، ويعاونه عاملان .
- ٣ — المسئول عن معمل تنظيف العينات ، ويكون حاصلًا على بكالوريوس كيمياء .
- ٤ — المسئول عن معمل التقدير الحيوي ، ويكون حاصلًا على بكالوريوس حشرات .
- ٥ — المسئول عن معمل التحليل ، ويكون حاصلًا على بكالوريوس الكيمياء .
- ٦ — المسئول عن معمل الـ Spectrophotometry ، ويكون حاصلًا على ماجستير كيمياء أو طبعة .
- ٧ — مسئول عن المكتبة الملحقة بالمعمل ، علاوة على اثنين من السكرتارية .
- ٨ — المسئول عن تنظيف الأدوات وحجرة العينات ، وهما اثنان مساعدًا معمل .
- ٩ — مسئول تحليل تجهيزات المبيدات

Complexity of Analysis

(أ) تعقيد عملية التحليل

لوحظ في السنوات الماضية أن تعقيدات وصعوبات تحليل عينات المبيدات تزداد بشكل خطير حيث يعرض في الأسواق العديد من المخاليط ، وبعضها يحتوي على ثلاثة أو خمسة مبيدات والمستحلبات أكثر شيوعاً من مساحيق التعفير . ولقد أدى تحسين المواد المستحلبة إلى ظهور تجهيزات سائلة كثيرة ، ونظراً لأن القائمين بشئون مكافحة الآفات يفضلون المستحلبات لسهولة الرش عنه في حالة التعفير ، نظراً للمزايا الكثيرة للرش .

Solvent Composition

(ب) تركيب المذيب

هذا العامل يهمل تماماً عند إجراء عمليات التحليل ، ومثال ذلك زيوت الرش الشتوية التي يجرى

تحليلها لمعرفة نسب المكونات غير المكثرة ، وذلك بتقدير المحتوى العطري والأليفاتى للزيت ، وعلاوة على ذلك ، فإن تركيب المذيبات العضوية فى المستحلبات المركزة لا يؤخذ فى الاعتبار عند وضع برنامج التحليل . ولقد سجل حدوث كثير من التشوهات على النباتات التى ترش بهذه المواد نتيجة لوجود مذيبات عضوية غير مناسبة فى المستحضرات ، مما يحتم ضرورة الاهتمام بتركيب المذيب العضوى . ويساعد فى تحقيق ذلك الأجهزة والطرق الحديثة ، مثل الكروماتوجرافى الغازى . ويمكن مع تحليل تركيب المذيب تقدير نوعية التحضير Quality ، بحيث يشمل التحليل المواد المضافة للمبيد والخمسة لصفاته الإيجابية ، مثل : المواد المستحلبة ، والمواد الناشرة ، واللاصقة .. إلخ .

Residue analysis

ثالثاً : أسس تقدير مخلفات المبيدات

يختص هذا الجزء بأربع نقاط هامة تحدد مدى نجاح عملية التقدير ، وهى : التجارب الحقلية — طرق ماقبل التحليل — طرق القياس — وأخيراً التوصيات .. وستتناول هذه العوامل بشيء من التفصيل كما يلى :

Field Experiment

١ — التجارب الحقلية

من الناحية العملية فإن طريقة تقدير مخلفات المبيدات على النباتات أو الحيوانات المعاملة تهدف أساساً إلى خدمة المستهلك ، والحفاظ على سلامته وصحته ، لذلك تقوم الجهات المعنية بإعداد طرق متخصصة للكشف عن الجرعات الصغيرة لشتى صور ومستحضرات المبيدات . وعادةً تقوم شركات تصنيع المبيدات بهذه المهمة تسهلاً منها واختصاراً لوقت الأجهزة الحقلية فى البحث عن طريقة مناسبة لتقدير المخلفات ، وكذلك الحد المسموح به منه ، دون الإضرار بالمستهلك . وفى هذا المجال لا بد أن يحرص كل من الكيميائى والرجل المسئول عن التجارب الحقلية على مراعاة الاعتبارات التالية .

Responsibilities of chemist

(أ) مسئوليات الكيميائى

يجب أن يراعى الكيميائى العديد من الاعتبارات قبل استخدام المبيد ميدانياً ، سواء بالرش على النباتات أم قبل معاملة الحيوانات به ، وعليه أن يعقد اجتماعاً مشتركاً مع الحشوى ، والمشتغل ، والمتخصص فى أمراض النباتات قبل أن يخطط لتجربة المخلفات فى الحقل .. ومن هذه الاعتبارات ذات الأهمية القصوى :

- ١ — الصفات الطبيعية والكيميائية للمبيد .
- ٢ — تقدير معدل تحلل وانحيار المبيد على أوى المحاصيل أو الحيوانات المعاملة .
- ٣ — النشاط الجهازى للمبيد ، ومدى تحوله داخل أنسجة النبات أو الحيوان إلى مكونات أشد سمية .

٣ — طحن العينة في وجود المذيب الواحد ، أو مخلوط من عدة مذيبات .

وكل طريقة من هذه الطرق تقتض درجة عالية لذوبان المبيد في المذيب المستخدم .

Sample Extraction

١ - الاستخلاص

الغسيل المباشر للعينة كلها بالمذيب المناسب ، والتي يطلق عليها stripping تعتبر من أقدم الطرق ، بالرغم من سرعتها وبساطتها ، إلا أن لها عيبين رئيسيين ، حيث إنها تكون ممثلة ، ولكن بدرجة محدودة لمستخلص العينة ، كما أنها غير قادرة على استخلاص المبيد الجهازى الذى يسرى في العصارة الساتية . وتفيد هذه الطريقة في حالة تقدير الاختلافات على السطوح الناعمة للثمار فقط .

أما الطريقتان الثانية والثالثة ، فهما يتضمنان طحن العينات مع مذيب واحد أو أكثر ، ويطلق عليها الاصطلاح Tambling . وترتبط كفاءة الاستخلاص بزيادة كمية المادة المستخلصة . وهذه الطرق تفوق الطريقة الأولى . وبغض النظر عن طحن العينة مع أو بدون كبريتات الصوديوم اللامائية ، فإن الطحن في وجود المذيب المناسب يحقق العديد من المزايا ، نذكر منها :

(أ) من أكبر الصعوبات التى يجب التغلب عليها تكوين مستحلبات دائمة مع الماء الموجود بصورة مرتبطة مع العينة ، والذي يفرد خلال عملية الطحن في الخلاط . وهذه المستحلبات تقلل من كفاءة الاستخلاص ، خاصة مع العينات المجمدة أو المواد الغذائية المحفوظة ، وبذلك تقل نسبة الاسترجاع . وهذا دعا الباحثين إلى بذل الجهد لتلاشي تكوين هذه المستحلبات أو كسرها عندما تتكون . ومن أبسط وسائل التغلب على هذه المشكلة هو التخلص من الماء الزائد عن طريق إضافة كبريتات الصوديوم اللامائية ، أو وضع مذيب آخر ، مثل الأيزوبروبانول الذى يؤدي إلى إذابة كل من المذيب المستخدم في الاستخلاص والماء المنفرد من النسيج النباتي .

(ب) أيد كثير من الباحثين فكرة المذيب المرافق أو المساعد Co-Solvent ، وخاصة مع الحضرواات الطازجة والمجمدة المحتوية على كميات محسوسة من الماء في المستخلص . وهذه الطريقة ليست ضرورية على الحضرواات والثمار الجافة ، وكذلك المجموع الحضرى ، والمحاصيل الزيتية .. أما عن استخلاص المبيدات من التربة ، فلم تقدم كثيراً ، نظراً لحدوث كثير من التغيرات الكيميائية التى تؤثر على مدى الادمصاص ، كما أن اختلاف معدل الرطوبة في التربة يؤثر على قدرتها الادمصاصية . ويؤدي استخدام المذيب ذى الدرجة العالية من القطيية مثل الأستون ، إلى الحصول على معدل استرجاع كبير لكثير من المركبات . والاستخلاص من التربة بواسطة ١٠٪ أستون أعطى نتائج ممتازة لاستخلاص كثير من المبيدات بدون حدوث تداخلات كثيرة مع المركبات الأخرى .

(ج) يعتمد فصل المبيدات من الأنسجة الحيوانية لحد كبير على الصفات الكيميائية للمادة المراد

تقدير مخلفاتها ، فالمركبات الثابتة في الوسط القلوى يتم فصلها بعملية تصين مباشر واستخلاص عادي بواسطة مذيب أيدروكربوني . أما المركبات غير الثابتة في الوسط القلوى يفضل أن تستخلص في البداية بواسطة المذيب المناسب ، وتفصل بعد ذلك بواسطة التحلل في وسط حمضي ، أو تفصل تبعاً لطريقة أعمدة Davidow (١٩٥٠) ، وتطحن الأنسجة الحيوانية مباشرة بكبريتات الصوديوم اللامائية التي تسبق الاستخلاص .

(د) يؤدي فصل المخلفات الذائبة في الماء من المحاصيل المعاملة إلى ظهور بعض الأخطاء عند استخدام الماء في الاستخلاص ، حيث إن تأثير التخفيف الناتج من ماء المحصول نفسه يختلف من محصول لآخر ، ومن عينة لأخرى ، وهذا هو المصدر الأول للخطأ في التقدير . وطحن العينة التي تحتوي على مركبات تذوب في الماء بواسطة الكلوروفورم يعتبر طريقة فعالة للاستخلاص .

Sample Storage

٢ - تخزين العينة

بعد الاستخلاص يجب تخزين العينة المستخلصة تحت الظروف المناسبة التي لا تؤدي إلى حدوث أي تغيرات أو فقد في الميحد حتى تتم عملية التحليل . وفي حالة وجود عدد كبير من العينات يمكن تخزينها لمدة تتراوح من ٦ أشهر إلى سنة . والمبيدات الفوسفورية أكثر حساسية للانحيار والتطاير خلال فترة التخزين ، بالمقارنة بالمبيدات الكلورينية التي تخزن على درجة ٥٤٠ ف في أوان مغلقة دون فقد أو انحيار محسوس . أما المبيدات الفوسفورية العضوية ، فتحفظ مستخلصاتها في أوان مغلقة تحت ظروف التجمد ، ولو أن هناك بعض التقارير التي تشير إلى تحلل بعض المبيدات الفوسفورية على درجة الصفر الفهرنهايتي ، فقد لوحظ أن الكلوروفورم وإثير البترول في المستخلصات يحدثان فيما تبخير حتى لو خزن على درجة حرارة ٥٣ م .

Clean-up or Purification

٣ - تنظيف أو تنقية العينة

في العادة تؤخذ العينة من الثلاجة المخزن فيها قبل يوم واحد من التحليل حتى تذوب على درجة ٥٤٠ م ، وتأتي بعد ذلك أهم خطوة ، وهي تنظيف المستخلص ، أي عزله عن أجزاء النبات أو الحيوان الموجود بها بواسطة المذيب المناسب . ومعظم طرق التنظيف المذكورة في المراجع مبنية على واحد أو أكثر من الطرق التي ذكرها Hann (١٩٥٧) ، وهي :

- ١ - الفصل الكروماتوجرافي باستخدام مواد ذات قدرة ادمصاصية متخصصة .
- ٢ - الفصل الكيميائي عن طريق الأكسدة ، أو الاحتزال ، أو التصين ، أو التحلل المائي دون إحداث أي تغير كيميائي في المركب نفسه .
- ٣ - الفصل الطبيعي بواسطة طريقة التوزيع الجزئي في المذيبات ، أو التقطير بالبخار ، أو التجمد .

- ٤ — سمية المبيدات للتدييات ، وخطورة ذلك على القائمين بعملية الرش ومعرفة الاحتياطات الواجبة .
- ٥ — الحد المسموح بوجوده في المحاصيل الزراعية الناتجة حسب تقرير إدارة الأغذية والعقاقير بأمريكا .
- ٦ — سهولة الحصول على طريقة عملية ومعتدة لتحليل مخلفات المبيد .

(ب) مسؤوليات المشتغل بالحقل Responsibilities of Field worker

المشتغل في الحقل سواء أكان حشرياً أم متخصصاً في أمراض النباتات ، وبعد التأكد من أهمية وفائدة علاج النباتات المزروعة بالكيميائيات عليه أن يأخذ في اعتباره — وتحت مسؤوليته — الاعتبارات التالية ، كما يحدد بنفسه — وعلى مسؤوليته — النقاط التالية :

- ١ — الأهمية الاقتصادية للمبيد المستخدم ، والتأثيرات على النبات المراد معاملة .
- ٢ — طريقة وعدد مرات استخدام المبيد .
- ٣ — تصميم التجربة .
- ٤ — طريقة أخذ العينات ، وعددها ، وتقسيمها ، وتخزينها
- ٥ — كيفية تخزين العينات

(جـ) التصيق بين الكيميائي والمشتغل بالحقل

ينبغي أن يكون هناك تسويق كامل ومحكم بين الكيميائي الذي يقوم بتحليل العينات والمسئول عن تجارب الحقل من حيث عدد العينات وكيفية أخذها ، وهذه تعتمد — لحد كبير — على نوع المبيد ، ونوع المحصول ، وحجم قطعة التجربة كما يجب أن يكون هناك اتفاق على كيفية أخذ العينات ، وتخزينها ، وإستخلاصها ، وتخزينها . وهذه عمليات حيوية أساسية قبل القيام بتحليل العينة كيميائياً .

(د) اعتبارات ومشاكل متعلقة بتحديد كفاءة تقدير مخلفات المبيدات

- ١ — عند تناول تقدير مخلفات المبيدات العادية (غير الجهازية) ، فإن المجهود الأول يجب أن يتركز على المحاصيل العريضة الأوراق ، أو ذات السطوح الكبيرة لكل وحدة وزن رطبة . أما بالنسبة للمحاصيل ذات الأسطح الناعمة المساء ، مثل : الطماطم ، والبطيخ ، والتفاح ، فليس هناك مجال لتضييع الوقت عند دراسة مخلفات المبيدات عليها . كما أن المبيدات القابلة للذوبان في الزيوت قد تتركز متبقياتها في الأنسجة الزيتية للنبات ، وتسبب مشكلة تحتاج لعتاة خاصة عند تقدير المخلفات .

- ٢ — تمثل المبيدات الجهازية مشكلة في غاية الخطورة من جهة مخلفاتها ، حيث إن هذه المواد لا تسلك الطريق المعروف . فالمبيدات الجهازية عند وضعها في التربة تنتقل من منطقة

المجموع الجذري إلى المجموع الخصري بعد فترة من الوقت ، دون أن تتأثر بالعوامل الجوية .

٣ — بالنسبة لعدد مكررات التجارب الحقلية يجب تحديدها — وبدقة — في التجارب الخاصة بتقدير مخلفات المبيدات على المحاصيل المختلفة . ويتوقف عدد المكررات على الناحية الاقتصادية ، ومدى الدقة المطلوبة في الدراسة والتأليح . وعادة يكفي بثلاثة مكررات لكل معاملة ، حيث إن الزيادة في عدد المكررات تؤدي إلى زيادة العينات وزيادة عدد مرات الاستخلاص .

٤ — يجب أخذ العينات بطريقة ممثلة وغير متحيزة . ويتم ذلك بواسطة شخص متمرس ذي خبرة خاصة في هذا المجال . ومن المعروف أن عمليات التحليل الكيميائي لمخلفات المبيدات لا تخلو من جهد ، علاوة على التكاليف العالية ، لذلك فإن صلاحية العينة المأخوذة تعتبر من أهم الخطوات التي تؤثر على التحليل الكيميائي ، وهذه هي أهم النقاط الواجب مراعاتها عند أخذ العينات :

(أ) يجب أن تكون العينة صالحة Valid ، أي تؤخذ ويتم اختيارها بطريقة معينة ، بحيث تكون كل وحدة من مادة العينة ممثلة للمجموع الكلي للعينة ، وهذا ما يعرف بعشوائية العينة ، حيث تكون هناك فرص متكافئة لأي من وحدات المجموعة ، مثل أوراق النبات الواحد .

(ب) يجب أن تكون العينة ممثلة للمجموع ، فهي ليست مأخوذة بطريقة عشوائية فحسب ، بل إنها أيضاً مأخوذة بعلم وتركيبة كفيلين يجعل الفروق بين عينة وأخرى من نفس المجموع غير جوهرية . ومن المؤكد عدم إمكان أخذ عينة ممثلة تماماً للمجموع الذي تمثله .

(جـ) مما لا شك فيه أن الاختلافات الموجودة بين عينة ، أخرى ، وبين قطعة تجريبية وأخرى مزروعتين بمحصول ورق من ناحية تقدير المخلفات تكون أكبر كثيراً من الاختلافات التي توجد بين عينات ثمار التفاح أو البرتقال ، وذلك بسبب المساحات الكبيرة غير المتجانسة من أوراق النبات المعرض للمبيد .

Pre - analysis

٢ - طريقة ما قبل التحليل النهائي

بعد اختيار وأخذ العينة العشوائية الممثلة للمجموع ، والمراد تقدير مخلفات المبيدات فيها أو عليها ، فإن المشكلة الكبرى التالية تتمثل في كيفية عزل المبيد ونواتج تميته من كل ما يحيط به في العينة المأخوذة . وطريقة الاستخلاص يجب أن تكون مناسبة ودقيقة ، بحيث تعكس تماماً مستوى المبيد في العينة . ولقد اقترح Hann سنة ١٩٥٧ ثلاث طرق لعزل المبيدات ، وهي :

١ — غسل كل العينة بالمذيب المناسب .

٢ — طحن العينة مع كبريتات الصوديوم اللامائية ، ثم استخلاصها بالمذيب المناسب .

وستتكم عن كل من هذه الطرق بإيجاز فيما على :

Chromatographic Separation

الفصل الكروماتوجرافى

وبشمل الأعمدة الكروماتوجرافية والورق الكروماتوجرافى :

Column Chromatography

أعمدة الكروماتوجرافى

كثير من مواد الادمصاص لها درجات مختلفة من القطبية . واختيار مادة الادمصاص المناسبة يعتمد لحد كبير على قطبية المركب نفسه . فالمركبات ذات القطبية المنخفضة يمكن فصلها عن المواد الموجودة فى المستخلص ولها قطبية عالية باستخدام أنواع مختلفة من مواد الادمصاص . أما الكيمائيات ذات القطبية المساوية أو الأكثر من تلك الموجودة معها المستخلصات فيمكن تنقيتها باستخدام مواد لها قابلية كبيرة لادمصاص المركب المطلوب عزله ، حيث يسمح للمواد المتداخلة بالتزول من العمود وترك المبيد فيه . وبإضافة كمية كبيرة من مذيب قطبى نحصل على انسيب محل الدراسة والتقدير .

Paper Chromatography

ورق الكروماتوجرافى

تستخدم هذه الطريقة عندما نحتوى المستخلص على مركبات غير معروفة فى حالة احتواء العينة على أكثر من مبيد واحد . وهى سهلة التطبيق وبسيطة ، كما أنها على درجة عالية من الحساسية ، ولها القدرة على فصل وتعريف العديد من المركبات .

Gas Chromatography

الكروماتوجرافى الغازى

وفىها يتم فصل المركبات وهى على حالة غازية (أبخرة) تتوزع بين وسط ثابت وآخر متحرك هو الغاز . وفى حالة GLC فإن الوسط الثابت يكون سائلاً غير متطاير موزعاً على وسط صلب . وتجب معرفة الاصطلاح Retention Volume V_R وهو عبارة عن حجم الغاز اللازم لفصل المركب ، وبحسب من المعادلة : $E_c \cdot T_R \cdot V_R$ ، حيث إن T_R هى Retention time أو الوقت اللازم حتى يصل المنحنى الخاص بالمركب العضوى إلى قمته . أما E_c عبارة عن $Flow\ rate$ الخاص بالغاز الحامل للعينة تحت الضغط المعين والحرارة المعينة المضبوط عليها الجهاز ، ولكل مبيد ظروف خاصة للفصل .

Chemical Removal

الفصل الكيمائى

عندما يكون الفصل الكروماتوجرافى غير كاف ، نظراً لدخول بعض المواد الغريبة فى تفاعلات كيميائية مع الأحماض والقواعد والمواد المؤكسدة معطية نواتج تختلف فى درجة ذوبانها عن المركب المراد تقديره .. وهناك العديد من الطرق الكيمائية نذكر منها :

الأكسدة

Oxidation

في بعض الأحيان تحدث أكسدة لحاليل الفصل الجزئي ، وتعطى مستخلصات مناسبة تنتج أنواعاً مختلفة من المركبات العديدة اللون أقل تداخلاً في عملية تقدير وفصل المركب المطلوب ، ويمكن فصلها عنه . وفي هذه الحالة فإن المركب نفسه يجب أن يكون غير قابل للأكسدة . وهذه الطريقة تفيد في التخلص من كثير من المركبات التي تتداخل في عملية التقدير . وقد تلجأ للأكسدة المركب ، بحيث يعطى مشتقات يمكن فصلها بسهولة عن أنسجة النبات أو الحيوان . وفي المبيدات الفوسفورية نجد أن كثيراً منها في حاجة إلى الأكسدة ، خاصة عندما يكون قياسها معتمداً على تثبيط نشاط إنزيم الكولين إسترز . وبعض المبيدات عندما تستخدم على النباتات في حالتها الأصلية وبدون أكسدة تكون مثبطات ضعيفة للكولين إسترز . ويمكن عمل أكسدة خارجية للمبيدات بواسطة حمض فوق الحليك أو غيره من المواد لتكوين نواتج التأكسد النهائية .

التصين

Saponification

إذا كان المطلوب تحليل كيميائيات ثابتة في القلويات ، فإن التصين مع الكحولات يكون طريقة فعالة جداً لتنظيف العينات التي تحتوي على جلسريدات كبيرة . وعندما يكون المركب غير قابل للأكسدة ، فإن كثيراً من المواد المتداخلة غير المشبعة يمكن التخلص منها بأكسدتها وحملها أقل ذوباناً في العديد من المذيبات العضوية .

التحلل المائي

Hydrolysis

التحلل المائي بواسطة الأحماض القوية يعتبر من أحسن طرق الفصل لحاليل الأعمدة . ولقد استخدم Hoskins & Messenger عام ١٩٥٠ مغلوطاً من حمض الكبريتيك المركز والمسخن بنسبة ١ : ١ مع الأنسجة النباتية .. ولقد استخدم Gunthor & Blinn عام ١٩٥٠ ، ١٠٪ من حامض الأيدروكلوريك لتقدير الباراثيون . ولقد وجد أن الليندين ثابت ثباتاً كيميائياً في وجود ٣٠٪ حمض كبريتيك مدخن

الاختزال

Reduction

تستخدم هذه الطريقة لفصل المركب وبسهولة . وعند تقدير الباراثيون يؤدي الزنك وحمض الكلوردريلك إلى اختزال مجموعة النيترو في الجزء وتحويلها إلى صورة الأمينو ، ثم تكوين معقد مع ملح الديازونيوم .

Physical Separation

الفصل الطبيعي

Solvent partition

الفصل الجزئي

تنظيف العينات بالفصل الطبيعي يعطى كثيراً من المميزات ، وخاصة عندما يكون ذوبان المبيد في أحد المذيبات أكثر من المذيب الآخر ، بينما الشوائب الموجودة تذوب في المذيب الآخر . ويستحسن أن يكون المذيبان المستخدمان غير قابلين للامتزاج مع بعضهما ، بينما يذوب المبيد في الاثنين معاً ، ولكن لكل منهما أفضلية للذوبان في أحد المذيبات . ولقد أثبتت هذه الطريقة نجاحاً كبيراً في فصل المبيدات من عينات الدهون والشموع . والصيغات الموجودة في المستخلصات النباتية يجب التخلص منها قبل عملية الفصل الجزئي ، حيث إنها تتجزأ وتوزع في كلتا الطبقتين بدرجات كبيرة .

Steam distillation

التقطير بالبخار

يعتمد على تطاير بعض المبيدات أو نواتج تحللها ، والتي تسمح بفصلها عن المركبات الأخرى الأقل تطايراً .

Freeznig or Crystallization

التجمد أو البلور

عند وجود الدهون أو الشموع في المستخلصات يمكن ترسيبها من المستخلصات بعد تركيزها وذلك بغمسها في حمام من الاسيتون المثلج .

Biological activity

التحلل البيولوجي

يمكن التخلص من الدهون بوضع العينة مع إنزيم معين مثل الإنزيم الموجود في غدة البنكرياس ، والذي يمكن إزالة ٥ حم من الدهون ، حيث تتخلص من ١٠٠ ملليجرام كل ٤٨ ساعة من التحضين .

Analytical measurements

٣ - طرق القياس

Photometric

(أ) طرق القياس الضوئي

تعتمد هذه الطرق على الامتصاص المتخصص للطاقة الإشعاعية المنبعثة بواسطة المواد الكيميائية ، وتشمل الأشعة فوق البنفسجية ، وكذلك المرئية أو تحت الحمراء ، وهي معروفة بشدة حساسيتها وتخصصها . ومناطق الضوء المرئي والأشعة فوق البنفسجية أكثر شيوعاً عند تحليل معظم المبيدات ومخلفاتها في المواد الغذائية ، نظراً لأن قدرتها الامصاصية كبيرة .. وسنلقى بعض الضوء على الطرق المتابعة للقياس فيما يلي :

Ultraviolet

الأشعة فوق البنفسجية

وهي تختص بقياس المركبات الأصلية أو المتحولة التي تمتص الأشعة فوق البنفسجية ، حيث تكون لها قدرة امتصاص عالية ، أما المواد ذات القدرة المنخفضة ، فيمكن إضافة بعض المواد الصمغية إليها Chromophore حتى يتحول المركب إلى صورة أخرى أكثر حساسية للأشعة فوق البنفسجية . وهذه الطريقة سريعة وحساسة ، إلا أنها تحتاج لتنظيف العينة بدرجة كبيرة .

Visible

الضوء المرئي

وهي أكثر الطرق شيوعاً في القياس الضوئي ، وفيها تستلزم إضافة أو العمل على تكوين المجموع الصبغية Chromophoric groups للمبيد أو العينة الغذائية المحتوية عليها ، حتى يحدث تفاعل لوني يمكن قياسه في الضوء المرئي العادي .

Infrared

الأشعة تحت الحمراء

وهي من الطرق الممتازة لتحديد مختلف المركبات الكيميائية نظراً لأن امتصاص الطيف لكل مركب أو جزءة ثابت دائماً ويمتيز Unique . وقد أمكن بواسطتها تقدير العديد من المبيدات الكلورينية في النسيج الخام المحتوى عليها ، كذلك لفصل وتحديد العديد من المركبات المتخلفة في الثمار والتربة . ولقد استخدمت Infrared وأخرون الكروماتوجرافى الغازى كوسيلة لتنظيف العينات ، ثم قدر المخلفات كمياً بالقياس الضوئي باستخدام الأشعة تحت الحمراء .

Nephelometry & Fluorimetry

الطرق الفلومترية والفلوريمترية

في الطرق الفلومترية يجب أن يحتوى المركب على مجاميع جزئية مناسبة وحساسة للتحويل إلى أيونات منتشرة وهالجة excited ، وهذه تقدر بالفلوريسينس لمدة بسيطة من الوقت . أما الطرق الفلومترية ، فلم تستخدم حتى الآن في تقدير مخلفات المبيدات ، نظراً لحاجتها إلى معلق متجانس وثابت . وفي طريقة الفلوريسينس نجد أن المادة تكون لها هذه الخاصية عندما تغطى إلكترونات نشطة في زمن ضئيل جداً من الثانية . ويمكن جعل المادة ذات صفة فلوريسينية بجعلها تمتص الإشعاع . وبوجه عام لا يمكن إحداث هذه الظاهرة في المركبات التي تقع حزم الامتصاص الخاصة بها في المنطقة القصيرة للضوء الخاصة بالأشعة فوق البنفسجية . ومعظم المركبات الأليفاتية ليست فيها هذه الصفة على الإطلاق . وتعتبر البنزين إلى هكسان حلقى يزيد من خاصية الإشعاع .

Electrometric

(ب) طرق القياس الكهربي

تستخدم هذه الطرق على نطاق واسع لقياس مخلفات المبيدات الدقيقة في الفواكه والخضروات ، وهي تشمل الطرق الأيونية Potentiometric (وهي تعتمد على قياس أى ناتج أيوني مثل الكلورين أو البرومين ، حيث يوضع إلكترود هاليد الفضة في الوسط المراد قياسه ، بالمقارنة مع إلكترود قياسى .

والقيمة التي تمثل الفرق ترتبط بتركيز الكلورين . كما تشمل الطرق الأمبيرومترية Amperometric ، وتستخدم عندما يتطلب التحليل درجة عالية من الحساسية ، وفيها يراعى التيار على فولت ثابت عندما ينقط كميات معلومة من الجواهر الكاشفة والطرق البولاروجرافية Polarographic ، وتعتمد على التحلل الكهربى للجزيئات الدقيقة للمحلول فى خلية مكونة من وحدة صغيرة سهلة (إلكترود) الاستقطاب ، وأخرى من إلكترود غير مستقطب . وكمية الفولت المطلوب لعملية التحلل الكهربى توضح طبيعة المواد المتفاعلة ، بينما التيار المشاهد يكون رد فعل للتركيز . وهذه الطريقة مازال استخدامها محدوداً لتقدير مخلفات المبيدات ، نظراً لعدم فهمها وتعقيدها الكثيرة . وتشمل كذلك طرق الكولومترية Coulometric ، وهى طريقة معايرة أصبحت ملازمة للكروماتوجرافى الغازى منذ عام ١٩٦٠ ، والذي يجعل من الممكن تعريف المخلفات نوعياً مع المركبات الكلورينية . أما هذه الطريقة ، فعتمد على تنقيط الكلوريد الناتج من تحلل المركبات العضوية فى منطقه الاحتراق التى توجد فى نهاية عمود الكروماتوجرافى الغازى .. والتى تتحول بفعل أكسدة المبيدات والمواد غير العضوية مثل : ثاى أكسيد الكربون ، والماء ، وكلوريد الأيدروجين ، و ثاى أكسيد الكربون ، أى أنه بواسطة الكروماتوجرافى الغازى تتمك . من فصل وتعريف العديد من المركبات ، وبهذه الطريقة تتمك من تقديرها كمياً ..

وتشمل طرق القياس الكهربى كذلك القابلية للإلكترونات Electron affinity . وفى هذا الجهاز يوجد مصدر للأيونات المنطلقة ، وخاصة على فولتات منخفضة . ويستخدم هذا الكاشف Detector لتعريف المركبات التى تفصل بواسطة الكروماتوجرافى الغازى عن طريق ملاحظة وقت الظهور Retention time ومعدلات امتصاص الإلكترون . وأخيراً تشمل هذه الطرق ما يعرف باسم طريقة التوصيل الكهربى Conductometric ، وهى طريقة معايرة كذلك ، وتستخدم عندما تنوقف التقديرات على التغير فى درجة التوصيل الكهربى للمحلول المراد معايرته . واستخدام هذه الطريقة فى تقدير المخلفات محدود للغاية ، نظراً لاعتمادها على الأيونات فى التفاعل ، وعلى التغير فى درجة التوصيل فى نهاية التفاعل .

Bioassay

(ج) طرق التقييم الحيوى

نظراً للاستعمال المتزايد للمبيدات الحشرية فى مكافحة الحشرات يصبح من الضرورى تقدير الكميات الضئيلة جداً من متقيات هذه المبيدات ، والموجودة فى الأنسجة النباتية والحيوانية . وعلى الرغم من انتشار الطرق الكيميائية العديدة فى تقدير المبيدات الحشرية ومخلفاتها ، إلا أنه قد لا توجد طريقة حساسة ومتخصصة لتقدير المبيدات ، خصوصاً فى الأطوار الأولى لاكتشافها ، وبالتالي يصعب الكشف عن الكميات الضئيلة بواسطة الطرق الكيميائية . وتعتبر طريقة التقييم الحيوى للمبيدات من الطرق الحساسة جداً ، والبسيطة الأداء ، والسهلة التنفيذ لتقدير وتقييم المبيدات الحشرية ، كذلك فإنها قادرة على تقدير المثلثات السامة لهذه المبيدات ، ولا يهيبها سوى أنها غير

متخصصة ، وكذلك فإنها قليلة الحساسية لبعض المركبات القليلة السمية .

ومن أساسيات التقييم الحيوى .. مقارنة استجابة الحشرات المعاملة بالمبيدات بمجموعة أخرى غير معاملة تحت نفس الظروف . وهذه الاستجابة تقدر تبعاً لاعتبارات الضربة القاضية ، أو التأثير الصارع Knockdown effect ، أو التأثير القاتل Killing effect .

وتستعمل كذلك الطرق الإنزيمية Enzymatic عندما تكون لأحد المبيدات ، أو منظّمات النمو ، أو أى مواد كيميائية أخرى ذات قدرة على تثبيط إنزيم معين ، مثل الكولين إستريز ومن عيوب هذه الطريقة عدم تخصصها لتقدير مبيد معين . ومن أهم مصادر إنزيم الكولين إستريزدم الإنسان (البلازما) والحصان وغيرها . وهنا يمكن تقدير كمية حمض الخليك المتكون من التفاعل ، أو الكولين الناتج ، أو كمية الأستاتيل كولين التى لم تدخل فى التفاعل ، وقياس حمض الخليك إما بواسطة قياس التعرّف فى درجة الحموضة ، أو بعملية التنقيط Titration ، أو بالقياس المانومتري Manometric لقياس كمية نأى أكسيد الكربون المنفرد من محلول البيكربونات . وهناك طرق لونية لقياس نشاط الكولين إستريز ودرجة تثبيطه بالمبيدات ، مثل : طريقة « هسترين » Hestrin عام ١٩٤٩ ، وكوك (Cook) عام ١٩٥٤ باستخدام مادة الهيدروكسيل أمين التى تتفاعل مع الأستاتيل كولين المتبقى لتكوين Acetylcholinesterase . وهذا يكون معقداً ملوناً مع الحديد Ferric acetylcholinesterase فى وجود أيونات الحديد .

Radiometric

(د) طرق القياس الإشعاعى

بدأ حديثاً استخدام طرق القياس الإشعاعى لدراسة تركيب المبيدات ، ومنظّمات النمو ، والمواد التى تضاف للغذاء ، كما استخدمت فى دراسة مصير هذه المواد فى النباتات والحشرات والحيوانات ثم صممت الأجهزة التى تعتمد على تنشيط النيوترونات ، وتشتمل :

Radioactive traces

١ - المبيدات المشعة

وبواسطتها يمكن دراسة التفاعلات الكيميائية المعقدة للمبيدات فى المواد الغذائية ويشمل ذلك دراسة معدلات امتصاصها وانتقالها فى الأنسجة وتكسيرها وتمثيلها . ولقد أفادت هذه الوسيلة فى التأكد من كفاءة عمليات تنظيف العينات ومعدلات الاسترجاع والفقْد . ففى بعض عينات الموز وجد أن قلة معدل الاسترجاع لبعض المبيدات لا يرجع إلى فقد المبيد ولكن لوجود بعض الشوائب التى تحجب وتثبط القياس بالفلورسنت .

Neutron activation

٢ - النشاط النيوترونى

وفىها تطلق النيوترونات على العينات المعاملة ، وكذلك المقارنة أو العينات القياسية Standards لتحويل العناصر الثابتة إلى نظائر مشعة غير ثابتة ، وهذه يمكن قياسها كميّاً بعد تعريفها عن طريق جمع وتصنيف الإشعاع الناتج من النظائر المنطلقة من عملية الإطلاق . وفى حالة ما إذا أعطت نويات

نفس الإشعاع وبنفس الطاقة ، فإنه يمكن التفرقة بينهما بواسطة نصف فترة الحياة half life وقدرت المبيدات الكلورينية بهذه الطريقة ، وكانت حساسيتها حتى ١٠ أجزاء في البليون P. P. b

٤ - تمثيل نتائج التحليل والتوصيات الواجب مراعاتها

Interpretations and Recommendations

يجب على الكيميائي وكذلك المسئول عن تجارب الحقل مراعاة جميع الاعتبارات عند بداية تصميم التجربة وفي مرحلة التخطيط لها ، حتى يمكن الحصول على النتائج المشودة . وعلى سبيل المثال :

(أ) منحنى الاختفاء Disappearance Curve : إذا كان في المتناول معرفة الحد الأدنى المسموح به من مخلفات المبيد على النبات ، فإنه يمكن رسم ما يعرف بمنحنى اختفاء المبيد لكل محصول ، ومنه يمكن معرفة ما يحدث لهذا المبيد في أى وقت بعد المعاملة .

(ب) العوامل الجوية Climatic Factors : تجب مراعاة التغيرات والظروف الجوية التي تسود وقت المعاملة للمبيد ، وأثناء وجوده على النبات أو الغذاء ، ويعمل حساب كل الظروف ، ويرسم منحنى اختفاء لكل حالة ، نظراً لأن سلوك المبيد يختلف باختلاف العوامل الجوية ، مثل : الحرارة ، وضوء الشمس ، والمطر ، والرياح التي تسبب تطاير وانتثار المركبات من على السطوح المعاملة .

(ج) الغسيل والتنظيف Washing and Trimming : كثير من مخلفات المبيدات على الخضروات يمكن التخلص من جزء كبير منها عن طريق التنظيف الطبيعي في الحقل ، وكذلك عمليات الغسيل التي تسبق الاستهلاك .

Persisting residues رابعاً : المشاكل المتعلقة بتقدير مخلفات المبيدات الدائمة

بالرغم من أن معظم المبيدات الحشرية عرضة للزوال تحت ظروف الحقل ، إلا أن الكثير منها ، خاصة المصنعة ، تبقى في داخل أو على سطح النباتات لمدة طويلة وبكميات متفاوتة . وعلى القائم بعمليات التحليل أن يقدر كمية السم في الأجزاء النباتية المختلفة .. وهذه قد تكون في حدود ميكروجرامات قليلة من المبيد العضوى في سنبله قمح ، أو كند بقرة ، أو أنابيب مليحي لحشرة ما .. إلخ ، أو غيرها من المواد المعقدة الحاملة لرواسب المبيد الحشرى ، وهذه المواد عند تحليلها قد أنها تحتوي على كميات متفاوتة من المواد القابلة للذوبان والمستعملة لاستخلاص المبيدات التي تدخل في المستخلص النهائي للمبيد ؛ مما يزيد من تعقيد عملية التحليل ، مثل : الأحماض العضوية ، والشموع والريوت ، والبروتينات ، والمواد المكونة للصبغات ، مثل : الألددهيدات ، والأحماض الأمينية .

وعليه .. فإن المبيد الحشرى الموجود في المستخلص النهائي يجب تحريره أولاً من هذه المواد الدخيلة

قبل إجراء عملية التقدير . وعلاوة على ذلك .. فقد يقابل الكيميائي المشتغل بتحليل المبيدات بصعوبة أخرى تنشأ عن وجود مركبات ناتجة من تحلل المبيد الحشرى نفسه بعد تعرضه لعمليات التفتيل داخل أنسجة النبات أو الحيوان . ومن هنا يصبح واجب الكيميائي ليس فقط إيجاد طريقة حساسة لتقدير المبيد ، ولكن تحريره من كل الشوائب الموجودة في العينة ، وكذلك مراعاة تأثير العديد من العوامل خاصة :

Penetration

١ - خواص التخلل

لمدة بقاء المبيدات المتخللة على الأجزاء المختلفة من النبات أهميتها بالنسبة لمكافحة الحشرات ، وكثيراً ما تتخلل رواسب المبيد على سطح النبات إلى الداخل ، ومن ثم يصبح واجب القيام بعملية التحليل تعقب مصير المواد المترسبة أو المتخللة على السطح أو داخل الأجزاء النباتية المعاملة . وعند تقدير المواد المتخللة من المبيد على غمار الموالح وحد أن ٨٥٪ من المادة المترسبة على سطح الثمار عقب عملية الرش تفقد بعد ٣ أسابيع ، ولا يمكن تقديرها بالطرق التحليلية المتاحة . ومعظم هذه المواد المتخللة نخبها متركزة في الغدد الزيتية أو فجوات القشرة . وحيث إن عصير البرتقال المخضر تحارياً يتنوى على ٠.٣٪ من الزيت ، فمن الأهمية بمكان تقدير نسبة المواد المتخللة من المبيد في هذا العصير . وقد وجد مثلاً أنه بينما كانت كمية المواد المتخللة في الثمار ٤٥٪ ، جزء ٠ من المليون ، أى مايساوى ٢٠٤ ميكروجرام ، كانت الكمية الموجودة في العصير في هذه الحالة ٠.٤٪ ، جزء ٠ من المليون ، أى مايساوى ٢٠ ميكروجرام .

ملحوظة

قد تكون هناك علاقة بين الضغط البخارى للمادة وسرعة تطاير متخلفاتها على سطح النبات ، فمثلاً الد . د . ت أكثر بقاء على النباتات ، لأن ضغطه البخارى أقل من اللدين ، إلا أن هناك عوامل كثيرة تتدخل في دقة أو صلاحية هذه العلاقة مثل حجم جزيئات المادة ، ووجود المواد اللاصقة ، ونوع المواد الحاملة .. إلخ .

٢ - تدهور وثبات المواد المتخللة من المبيد على النبات

Degradation and Persistence

تختلف درجة ثبات رواسب المبيد من على سطح النبات حسب طبيعة السطح ونوعه (غمار أو أوراق) وكذلك نوع النبات نفسه . وعلى العموم .. فإن كمية المواد المتخللة على نبات معين تتناقص بمضى الوقت . وتوقف كمية النقص على كمية الراسب المتخلف عقب عملية الرش Initial deposit (وهو يختلف حسب التركيز وجهاز الرش ونوع البشورى) ، وعلى ذلك .. فإن نسبة اختفاء الراسب تختلف في الثمار عن الأوراق . فعلى غمار الموالح نجد أن اختفاء الراسب في المبيدات العضوية المصنعة يكون سريعاً بعد عملية الرش حتى ١٧ — ٢٥ يوماً ، ثم تبطيء السرعة بعد ذلك

بمضى الوقت ، وذلك نتيجة تآكل المييد لقشرة الثآر . وهذه النظرية يمكن تطبيقها على الثآر الشمعية والزيتية ، بينما لوحظ على الأوراق تناقص رواسب المييد تدريجياً واختفائها تماماً بعد ١٤ — ٣٠ يوماً . وقد يرجع اختفاء رواسب المييد إلى تطاير المركب بتأثير العوامل الجوية ، أو تآكل المييد في الأجزاء النباتية وتكوين مركبات أو مشتقات جديدة لا يمكن تقديرها كيميائياً بالطرق المتبعة لتحليل المييد الأصلي .

Composition of formulations

٣ - كيب المكونات التجارية للمبيد

من العوامل الهامة التي تقابل القائم بعملية التحليل هو تحديد مكونات المركبات التجارية للمبيد ، فالمستحضرات السهلة التكوين يمثلها اللددين ، بينما الـ د. د. ت التجارية يحدو على ثلاث أنواع من المشابهات ، ومن ثم يجب اتباع الطريقة الصحيحة لتحضير المشابه بالرابار فقط . ويمكن التأكد من نقاوة المركب بعمل بعض الاختبارات الوصفية الدقيقة ، مثل : منطقة الانصهار ، ودرجة الغليان .. الخ .

٤ - الطلبات اللازمة للطريقة المثل للتحليل

الطريقة المثل للتحليل عادة تكون متخصصة لمبيد معين ، أى لا تستعمل مع غيره من المبيدات ، وهذه عادة حساسة . وعموماً فالطريقة المثل يجب أن تكون سهلة وسريعة الإجراء بوجود كثير من الطرق لتقدير مخلفات المبيدات بعد عزلها من على النبات المعامل في حالة تقي . وطرق تقدير المبيد في حد ذاته ليست من الصعوبة بمكان ، وإنما المهم إيجاد الطرق المناسبة لعزل المبيد عن الأجزاء النباتية المعاملة . ويجب أن يكون معلوماً أن لكل مبيد طريقة خاصة للفصل عن الأجزاء النباتية المختلفة وعليه .. فقبل تقدير المواد المتخلفة يجب تحديد الطريقة المناسبة في عزل واستخلاص المبيد من الأجزاء النباتية حتى يمكن تقديره .

Rule of tens

٥ - قاعدة العشرات لأخذ العينات

وضعت المنظمات المستولة القاعدة التالية لأخذ العينات إذا كان الغرض تقدير مخلفات المبيدات على المحاصيل :

Treated

(أ) القطعة التجريبية المعاملة

أخذ عينات من محاصيل عشرة حقول مختلفة ، ولكنها معاملة ، ويتم ذلك بأخذها من عشر مناطق مختلفة تحدد حسب طبيعة المحصول وتوزيعه الجغرافى . وإذا كان المحصول مزروعاً في منطقة محدودة ، فيمكن أخذ العينات العشر من منطقتين أو ثلاث تمثل المساحة كلها . ويجب جمع العينات في وقت الحصاد الطبيعى للمحصول .

(ب) القطعة التجريبية غير المعاملة :

تؤخذ عشر عينات من حقول غير معاملة بالمبيد وهذه يجب أن تكون مماثلة للظروف المأخوذة منها

العينات السابقة (المعاملة) ، وبفضل في مثل هذه العينات أن تؤخذ من حقول ليس لها تاريخ ثابت في المعاملة بالمبيدات سواء عن طريق الرش ، أم التعفير أما معاملة التربة . وهذه الحالة التوضيحية نادرة الوجود . وإذا لم يتوفر وجود القطعة التجريبية السليمة ، فعلى القائم بعملية التحليل مراعاة احتمال تداخل المعاملات السابقة في نتائج التحليل ، وهذه قد تؤدي إلى إعطاء بيانات عن كميات المواد المختلفة من المبيد .

Fortified

١ جـ (العينات الملوثة)

تؤخذ عشر عينات تأكيدية مماثلة للعينات المأخوذة من المقارنة ، وتجري عليها تجارب تأكيدية ، حيث يؤخذ المستخلص الخالي من المبيد المستعمل ، وتضاف عليه كميات معلومة من هذا المبيد . ويجب استعمال المركب النقي في هذه الدراسة . تجري هذه التجارب التأكيدية باستعمال خمسة تركيزات مختلفة ومزدوجة تغطي المدى السام للمركب (Toxic range) فمثلاً في حالة دراسة مركب درجة سميته منخفضة نوعاً ، مثل الـ د . د . ت (٧ أجزاء في المليون) تكون التركيزات في حدود : ١ ، ٥ ، ١٠ ، ٢٠ ، ٤٠ ، ٨٠ أجزاء في المليون ، بينما في حالة المركبات الأكثر سمية (الفوسفورية) تضاف التركيزات في حدود ٠,٠٥ ، ٠,١ ، ٠,٢ ، ٠,٥ ، ١ جزء في المليون من المركب .

النتائج التحليلية المأخوذة من المجموع الثلاث السابقة تعتبر كافية لإعطاء فكرة عن مدى تواجد مخلفات المبيد على أو في داخل محصول معين .

ملحوظة

أحياناً يمكن تقدير كمية مخلفات مبيد معين بطريقة حسابية ، ومثال ذلك : عند استعمال رطلين من مركب الديلترين رشاً لمقلومة آفة في فدان من أشجار الموالج الناضجة ، فإذا فرض أن الفدان به ٩٠ شجرة ، وبكل شجرة ١٠٠ ألف ورقة ، وكل ورقة بها ٥٠ سم^٢ كمساحة سطح ، يمكن بطريقة الحساب تحديد أن كمية الراسب النهائي من المبيد حوالي ٢ ميكروجرام لكل سم^٢ من المسطح . وهذه الكمية مفروضة نظرياً على اعتبار أن كل المبيد المستعمل قد سقط على الأوراق فقط ، ولم يقع جزء منه على الأرض أو الثمار أو الجذوع ، أو فقد بواسطة الرياح . وهذه العوامل من الممكن أن تنقص كمية المواد المترسبة على الثمار إلى النصف ، أي تصبح ١ ميكروجرام / سم^٢ . وبطريقة متشابهة يمكن حساب أن كمية المواد المترسبة على الثمار تكون حوالي ٣ أجزاء في المليون أي تساوي ١٣٦٢ ميكروجرام لكل رطل واحد من الثمار الجافة .

خامساً : الاعتبارات الواجب مراعاتها قبل أخذ العينة

كثيراً ما تعطى التحليلات المختلفة في المناطق المختلفة بيانات مختلفة عن مخلفات المبيدات على محصول معين ، وذلك يرجع إلى الصعوبات العديدة التي يقابلها القائم بعملية التحليل واختلاف المقاييس الواجب اتخاذها قبل أخذ العينات . لذلك يجب مراعاة الاعتبارات الآتية قبل أخذ العينات ، حتى يمكن أن تتوحد المقاييس بقدر الإمكان .

١ - نوع المواد المعاملة

نُبت أن لطبيعة وتركيب السطوح المعاملة تأثير كبير على درجة احتفاظها بمواد الرش أو التعفير ، وكذلك على طول بقاء المخلفات عليها . فالسطوح النباتية الشمعية أو الزيتية الملمس تحتفظ بالزيوت والمواد الصلبة المترسبة عليها بدرجة أكبر ، وبذلك تختلف كمية المادة المترسبة من محلول الرش أو مسحوق التعفير باختلاف العائلات النباتية ، بل الأصناف والأنواع المختلفة ، فوجود الشعر على الأوراق ، أو المواد الشمعية ، أو القشرية ، أو التركيب المسامي له تأثير كبير على درجة احتفاظ الورقة أو الثمرة بمواد الرش وعند دراسة تأثير نوع النبات وجد أن كمية الرواسب المتخلفة على الأوراق للبرتقال أكبر منها على أوراق الليمون بحوالى ٧٤ ٪ . علاوة على هذا .. فالأجزاء المختلفة من النبات الواحد قد تحتفظ بكميات مختلفة من الرواسب ، فقد وجد مثلاً أن كمية الرواسب الأولية من محلول الـ د . د . ت فى الكروسين والمرشوشة على شجرة موالح تختلف فى الجهة الشمالية من الشجرة عنها فى الجهة الجنوبية جدول (٣ - ١) .. كما أن كمية الراسب تختلف فى الثمار عنها فى الأوراق . وليكاثنيكية عملية الرش والتعفير علاقة كبيرة بكمية الراسب .

جدول (٣ - ١) : اختلاف كمية الراسب من المبيد باختلاف مكان أخذ العينة .

جزء الشجرة	كمية المترسب من الـ د . د . ت (ملغم/ سم ٢)		النسبة المئوية للفصل
	بعد يوم	بعد ٨٩ يوماً	
الشمالي	١١ , ٩	٣ , ٤	٧٩ , ٤
الجنوبي	١٢ , ٨	١ , ٥	٨٨ , ٢

ملحوظة

يلاحظ أن المواد القابلة للذوبان فى الزيوت والشموع مثل معظم المبيدات العضوية المصنعة قد تتخلل الطبقة الشمعية أو الزيتية على السطوح النباتية بسرعة مع احتمال ظهورها ثانية على السطح لمدة أخرى ، فالكروسين المترسب على أوراق الموالح يتخلل السطح بسرعة ، ثم يظهر على السطح مرة أخرى بسرعة كذلك . وحدث نفس الشيء مع المركب الـ د . د . ت فى محلول الكروسين ، وفى حين أن الـ د . د . ت على صورة مسحوق التعفير اختفت تدريجياً بعض الوقت . وتعرف ظاهرة معاودة ظهور المبيد على السطح مرة أخرى بالـ Ressornance .

٢ - تاريخ المعاملات السابقة

فى جميع الطرق المثبتة لتحليل مخلفات المبيدات يجب معرفة تاريخ المعاملات السابقة ، وإن أمكن

تقدير عامل ثابت لها يسمح بتعويض النتائج . وهذا التقدير يشمل تقارير ثابتة عن معاملات التربة ، مثل : التسميد ، ومقاومة آفات التربة ، واستعمال منظمات النمو ، مثل ٢، ٤ - د ، ونوع المواد المساعدة التي استعملت في محاليل الرش . ومثل هذه المعلومات قد تكون ذات قيمة كبيرة بالنسبة للقائم بالعملية . وبالرغم من عدم وجود دليل ثابت على أن مثل هذه المعاملات قد تسبب تلوثاً للنباتات الحولية والمستديمة لعدة سنوات بعد المعاملة ، إلا أن احتمال التلوث لا يمكن تجاهله بأمان في التجارب الدقيقة . فمن المعروف أن بعض المبيدات الحشرية ، مثل : ال د . د . ت ، وال BHC ، ومعظم المبيدات غير العضوية قد تبقى في بعض أنواع التربة لعدة سنوات ، وعلى ذلك .. فاحتمال امتداد بقاء المبيد داخل النباتات المزروعة لا يمكن تجاهله . هذا النوع من التأمين في التحليل ذو قيمة خاصة إذا كانت عمليات التحليل تعتمد على تقدير المركب على أساس مجموعة كيميائية معينة ، ومثال ذلك تقدير الكلورين الكلى ، والطرق التي تعتمد على تقدير الفوسفور الكلى أو مركبات من أى مصدر آخر . وعليه .. فمن الواجب استشارة القائم بعملية التحليل قبل إجراء التجارب والمعاملات المختلفة ، حتى يتجنب العمل في حقول قد تعطى عيناتها نتائج مشكوكاً فيها . وإذا لم يكن في المستطاع تحقيق ذلك يجب إمداد وتمويل القائم بعملية التحليل ببيانات كافية ، حتى يمكن تكوين فكرة سابقة عن مدى الخطأ والتداخل الذى قد يوجد في عينات مابعد المعاملة . وتلزم ملاحظة أن القطعة المعاملة يجب ألا تكون قريبة أو ملاصقة لقطع أخرى معاملة بنفس المبيد تحت الاختيار ، خاصة إذا كانت معاملة بمجمرات مختلفة أو مخاليط مختلفة ، أو في حالة المعاملة بمبيد قريب من النوع المستعمل في التجربة . وفي الواقع فإنه من النادر ضمان هذه الحالة المثالية ، إلا أنه يجب اتخاذ كل الاحتياطات الممكنة لضمان نقاوة أو نظافة العينات التي ستجمع بعد المعاملة للتحليل . وتجب ملاحظة أن عدم مراعاة أو تقدير هذه العوامل كثيراً ما سبب ارتباطات كثيرة في دراسات سابقة للمواد المتخلفة .

٣ - اختلاف وتنوع العينات الحية

تنوع العينات الحية قد يكون أهم عامل ضمن الاعتبارات الواجب مراعاتها قبل أخذ العينة . وعدم مراعاة هذا العامل قد يسبب أكثر وأفدح الأخطاء في برنامج التقييم الخاص بمخلفات المبيدات على النباتات .. وهذا التنوع يمكن الحصول عليه بتكرار أخذ العينات من أماكن مختلفة ، علاوة على تنوع العينة من المعاملة الواحدة . ويمكن عموماً تقدير العدد اللازم للمكررات باستعمال التقدير الإحصائي بمصر العوامل الحيوية التي قد تسبب اختلاف نوع العينة ، وعلى ذلك .. فالعينة الأولية التي تقدمها الطرق الإحصائية تتمثل في تقييم التجارب . وعند عدم توفر هذه الطرق ، فإن أضمن مقاييس عن حجم العينات هي أن تكون أكبر ما يمكن ، وعزلها عن بعضها بقدر الإمكان ، وتتحكم في موضع أو مكان المعاملات عوامل عديدة . والمهم في هذه الأماكن أن تكون موزعة جغرافياً علاوة على اختلاف الظروف الجوية واختلاف الطرق الزراعية ، وذلك في حدود المناطق التي تتم القيام بالبحث . وعموماً .. تجب مراعاة الظروف المتناقضة تماماً ، وذلك في التصميم المثالي الواقع

العملية ، علاوة على تكرار المعاملات وحجمها وأماكنها . ويجب عدم الاكتفاء بفصل أو موسم معين ، بل يراعى تكرار التجارب في فصول مختلفة كلما أمكن ذلك .

Formulation

٤ - تركيب المبيد المجهز (المستحضر)

وجد أن اختلاف تركيب المستحضر من حيث نوع المادة الحاملة Carrier ، أو المواد المحسنة Supplemental ، وكذلك طريقة المعاملة (رش أو تعفير) قد تؤثر تأثيراً واضحاً في تحديد كمية الرواسب الأولية ودرجة بقائها على النبات Persistence ، ودرجة تخللها Penetration ، كما وجد أن اختلاف المادة المستحلبة Emulsifiers ، أو عامل البلل Wetting agents ، أو تغير درجة الحموضة في مسحوق التعفير بتغير نوع المادة الحاملة يؤثر في صورة المادة المتخلفة ودرجة بقائها . علاوة على ذلك .. فإن بعض مواد البلل تحتوي على هالوجينات مرتبطة في تكوينها ، وهذه في النهاية قد تؤثر على طريقة تقدير الكلورين العضوى في حالة تقدير المواد الكلورينية ، وكذلك قد تحتوي على فوسفور في حالة تقدير المواد الفوسفورية . وقد وجد أن كمية المواد المتخلفة عند رش نباتات الذرة بمستحلبات الـ د . د . ت أكبر منها في حالة الرش بالمعلقات ، كما أن درجة بقائها أكثر في الحالة الأولى أيضاً . هذا .. بينما في مساحيق التعفير كانت كمية المواد المتخلفة من الـ د . د . ت أقل منها في الحالتين السابقتين ، كما وجد أيضاً أن سرعة تحلل مادة الـ د . د . ت للأجزاء النباتية وسرعة ظهوره ثانية تختلف باختلاف المستحضر ، فمثلاً في المستحلب الكيروسيني نجد أن الـ د . د . د . ت سريع التحلل وسريع الظهور ثانية ، بينما المستحلب الزيتي يكون سريع التحلل ، بينما يبطئ الظهور مرة أخرى جدول (٣ - ٢) ، بينما في مساحيق التعفير القابلة للبلل نجد أن الـ د . د . د . ت بطيء التحلل ، وقد يظهر ثانية على السطح .

جدول (٣ - ٢) : مقارنة تحلل بعض المبيدات الحشرية في ثمار الخواخ .

نوع المبيد	الصورة المجهزة	سلوك المواد المتخلفة
د . د . ت	مستحلب كيروسيني	تحلل سريع ، ويظهر ثانية بسرعة
	مستحلب زيتي	تحلل بطيء ، ويظهر ثانية ببطء
ديلدرين	مساحيق قابلة للبلل	تحلل بطيء وقد يظهر ثانية
	مستحلب الزهلول	تحلل سريع ، وقد يظهر ثانية ببطء
باراثيون	مستحلب زيتي	تحلل سريع ، ويظهر ثانية وبدرجة بسيطة
	مساحيق قابلة للبلل	تحلل سريع ، ويظهر ثانية وبدرجة بسيطة
نوفاكرون	مركز قابل للذوبان	تحلل سريع ، ولا يظهر ثانية
	الماء ^٤	

٥ - توحيد طريقة المعاملة

من الصعوبة بمكان ضمان توحيد المعاملة للمبيد الواحد في الحقل ، حتى ولو كانت المعاملة على شجرة واحدة أو ياردة مربعة من التربة ، فقد وجد أن أدوات الرش أو التعفير المختلفة تعطي كميات متفاوتة من المواد المترسبة أو المتخلقة من المبيد ، وعليه .. فمن الواضح أن نوع الآلة المستعملة في الرش يجب أن يكون موضع الاعتبار عند دراسة المواد المتخلقة من المبيدات .

٦ - العوامل الخارجية المحيطة

العوامل الخارجية المحيطة بالنباتات المعاملة قد تؤثر تأثيراً واضحاً في كمية المخلفات وسلوكها على أو في الأجزاء المختلفة من النباتات المعاملة (جدول ٣ - ٣ و ٣ - ٤) . وحتى في وحدة المساحة الواحدة ، فمثلاً الأجزاء النباتية المعرضة لأشعة الشمس المباشرة أو الأمطار أو الرياح قد تحتفظ بكميات متناقضة من المواد المتخلقة ، علاوة على ذلك .. تكون دراسة الأثار أو المخلفات الموجودة في مكان المعاملة من أى مبيد آخر من الأهمية بمكان توضيحاً للصورة .

جدول (٣ - ٣) : تأثير مصاعفة الجرعة على نسبة المواد المتخلقة من مبيد الباراليون على ثمار البرتقال .

الجرعة رطل/ ١٠٠	كمية المادة المتخلقة (بالجزء في المليون) على قشرة البرتقال	كمية المادة المتخلقة على القشرة بعد ١٦٠ يوم من المعاملة
٠.٢٥	١.٦	
٠.٥٠	٨	٩.١
٠.٧٥	١٣	٣.٦

جدول (٣ - ٤) : تأثير اختلاف المناطق على نسبة المواد المتخلقة في الرسم والشليك .

المحصول	المطقة	كمية الكلورين (بالجزء في المليون)
الرسم	جنوب كاليفورنيا	٣٠٠
	شمال كاليفورنيا	١٨٠٠
الشليك	جنوب كاليفورنيا	٣٥
	شمال كاليفورنيا	٣

٧ - توفر القطع التجريبية غير المعاملة

Untreated

يجب توفر عدد من العينات غير المعاملة أو المقارنة المتأثلة تماماً في جميع صفاتها وخواصها للعينات المعاملة . هذه العينات يجب أخذها من حقول غير معاملة ومجاورة تماماً للقطع المعاملة ، مع ملاحظة حمايتها تماماً من التلوث بالمعاملات . وإذا كانت العينات من أجزاء خضرية يجب أن تؤخذ من نفس العمر ومن نفس المنطقة النباتية ، كما في حالة العينات المعاملة . وكذلك إذا كانت العينات من التربة يجب ملاحظة تماثل الظروف في العينات المعاملة . وكذلك إذا كانت العينات غير المعاملة للحاجة إليها في التحليلات الخاصة . كما يلاحظ في حالة تقدير المواد المترسبة الأولية أن تجمع العينات اللازمة إن أمكن من قطع المعاملات قبل المعاملة مباشرة .

يتضح مما سبق .. أن محاولة الحصول على نتائج صحيحة للمواد المتخلفة من المبيدات من تجارب جارية ومصممة أصلاً على نتائج بيولوجية قد تعطي نتائج مضللة للغاية ، وأنه للحصول على نتائج سليمة للمواد المتخلفة يجب تصميم تجارب خاصة بها ، مع مراعاة العوامل السابقة في مجموعها .

سادساً : الاعتبارات الواجب مراعاتها عند أخذ العينات

Sampling

العينات التي تؤخذ للتحليل يجب أن تكون ممثلة تمثيلاً حقيقياً للمجموع . وهذه تحتاج إلى خبرة ومراعاة . وعموماً .. تجب مراعاة الاعتبارات الآتية في هذا الخصوص :

١ - حجم العينة

Size of Sample

عند أخذ العينات من نباتات حية أو منتجاتها يجب أخذ كمية كافية من المادة لتعويض التباين والتنوع الموجود أصلاً في العينة . ويمكن الحصول على هذا التعويض عندما نأخذ من نتائج التحليل أن كمية المبيد الموجود في وحدة وزنية معينة من العينات أصبحت ثابتة باضطراد الزيادة في حجم العينة . كما يمكن تحديد الحجم المناسب بالتحليلات الإحصائية إذا عرفت مقاييس مضبوطة للدرجات التباين في العينة . وحيث إن هذه المقاييس من الصعب الحصول عليها ، فينصح عادة أن يكون حجم العينات على الأقل عشرة أمثال الحجم المطلوب فعلاً لتحليل العينة . ولكي تكون العينة ممثلة تمثيلاً حقيقياً للمعاملة يجب توفر عاملين أساسيين :

الأول : هو أخذ العينات عشوائياً ، بحيث تؤخذ من كل حقل (جزء من الحقل المعامل) دون تمييز . الثاني : أن تكون العينة الممثلة للمجموع ذات حجم كبير ومتشابه تماماً ، أي أنه عند أخذ مجموعة من العينات من المجموع الكلي يجب ألا يكون هناك فرق مميز بين المجموعات المختلفة . وعموماً .. تجب مراعاة الاعتبارات الاقتصادية لتقدير حجم العينة .

٢ - مكررات العينة

Replication of sample

يحدد نظام جمع العينات ومكرراتها عدة عوامل أهمها : الاعتبارات الاقتصادية ، وتوفر العمال ،

ومدى الإمكانات والاستعدادات المتوفرة في معامل التحليل . وعموماً ، وكقاعدة عامة يمكن القول إن كل معاملة حقليّة يجب تكرارها على الأقل ثلاث مرات . ويجب على الأقل أخذ ثلاث عينات من كل تكرار ، وعلى ذلك .. فكل معاملة حقليّة تعطى على الأقل ٩ أو أكثر من العينات .

٣ - الوقت وعلاقته بسلوك المواد المتخلفة

اقترح Gunther التعاريف المميزة الآتية بالنسبة لسلوك المواد المتخلفة على النباتات :

مواد متخلفة سطحية Extra surface residues ، وهي مخلفات المبيدات المتصقة على الطبقة الشمعية السطحية أو كيو تيكل الأجزاء النباتية .

مواد متخلفة في الكيو تيكل Cuticular residues ، وهي المواد الذائبة أو الراقدة في الطبقة الشمعية لكيو تيكل النبات أو الأجزاء النباتية .

مواد متخلفة تحت الكيو تيكل Sub cuticular residues ، أي المواد المتخلفة للأجزاء النباتية تحت طبقة الكيو تيكل ، مثل : لب التفاح ، أو الطبقة البيضاء في قشرة ثمار الموالح .

وقبل الاستعمال الواسع لمادة الـ د . د . ت كانت المواد المتخلفة من المبيدات على الأجزاء النباتية تعتبر سطحية تماماً لأن - وكما هو معروف - معظم المبيدات المستعملة كانت في ذلك الوقت مركبات غير عضوية ، أو مخاليط غير قابلة للذوبان في الشموع النباتية ، وكان احتمال وجود بعض المركبات العضوية المستعملة ذات القدرة على التحلل تحت سطح النبات يعزى لأخطاء في التحليل ، ولم تؤخذ النتائج موضع الاعتبار الجدى . ومن ضمن المواد المعروفة التي كانت مستعملة في ذلك الوقت ولها هذا السلوك : مركب الروتينون ، والنيكوتين الحر ، ومخاليط البيرثرين ، وبعض أملاح الداي نيترو ، ثم كانت لانتشار استعمال مركبات الـ د . د . ت وسادس كلورور البنزين ومشابهاته ، ثم المركبات الفوسفورية العضوية وغيرها من المبيدات المعاصرة أن تهبأت الأفكار للاقتراح القائل أن معظم المبيدات العضوية غير المتأينة يتوقع لها أن تتحلل الأجزاء النباتية غير المائية ، وأن سرعة ومقدار هذا التخلل يتأثر بعدة عوامل عديدة من أهمها وأكثرها شيوعاً :

(أ) طبيعة وسمك الكيو تيكل .

(ب) تركيب ووضع الثغور وغيرها من الفتحات داخل الكيو تيكل .

(ج) طبيعة وموضع الطبقات المحيطة تحت الكيو تيكل .

وعليه .. يمكن توقع أن تكون ثمار المحاصيل المائية الرقيقة القشرة ، مثل : العنب والبطماطم أقل عرضة لهذا النوع من التخلل الذي يعتمد أساساً على تفضيل هذه المبيدات للذوبان في مكونات الطبقة الشمعية للكيو تيكل ، أو الطبقة الملاصقة تحت الاختبار . علاوة على ذلك .. فإن عملية التخلل وغيرها من العمليات يجب عدم استبعادها كوسيلة لدخول المبيد وتغلله الأجزاء النباتية . وقد

يكون هذا تعليلاً للكفة غير المرغوبة الناتجة من استعمال سادس كلورور البنزين على ثمار التفاح والبطاطس .

وبستنتج من الاعتبارات السابقة أن عنصر الوقت أو تحديد ميعاد أخذ العينات للتحليل من الأهمية بمكان ، وأحياناً يؤدي تجاهل هذا العامل إلى عدم صلاحية وإمكانية الاعتماد على نتائج التحليل . وإذا كان المطلوب تقدير المواد المتخلفة وقت جمع المحصول أو أثناء تخزينه أو قبل استهلاكه ، فإن ميعاد أخذ العينة للتحليل يحتر ذا قيمة علمية ، علاوة على أنه إجابة طبيعية للأسئلة العملية الخاصة بالمدة اللازمة لاختفاء وتلاشي المواد المتخلفة في المواد الغذائية للدرجة الآمنة للاستعمال . وقد اقترح Gunther أيضاً الاصطلاحات الآتية :

(أ) المواد المتخلفة عن جمع المحصول Harvest residues .

(ب) المواد المتخلفة على أو داخل المحصول الناتج في أي وقت بعد جمعه وقبل استهلاكه Post harvest residues .

(جـ) المواد المتخلفة الموجودة في وقت استهلاك المحصول ، بصرف النظر عن شكله Terminal residues .

٤ - العامل النفسي للاختيار

من أهم الأخطاء الشائعة : الفشل في أخذ العينات العشوائية . وهذه ترجع إلى عامل الاختيار للاشمعوري . فقد يختار الباحث أنواعاً من الثمار أو أوراقاً ذات حجم معين ، وعلى ذلك يمكن تقليل تأثير هذا العامل عن طريق جمع العينات بواسطة ثلاثة عمال .

٥ - تخزين العينات قبل عملية التجهيز

الفترة من وقت جمع العينة وتحليلها ، أي عملية نقل المواد المتخلفة في الأنسجة النباتية إلى المذيب المناسب ، قد تؤثر بوضوح على النتيجة النهائية للتحليل . وقد وجد أن إزالة النبات المعامل من ظروف النمو الموجود فيه غير كاف لتغير ظروف المادة المتخلفة . فمثلاً قطع نفاحة معاملة بمبيد ما ليس من الضروري أن توقف هذه العملية (تحتل المواد المتخلفة داخل الثمرة) ، أو توقف عملية تمثيل أو اختفاء المبيد ، وبناء عليه .. فإن أضمن طريقة هي وضع العينات المجموعة في أكياس من القطن ، أو برطمانات ، أو أي أوعية مناسبة ، ثم تخزن بعد ذلك في ثلاجات بأسرع ما يمكن على درجة حرارة ٥ - ١٠ °م ، وذلك في حالة التخزين لمدة قصيرة . أما إذا تأخرت عملية التحليل لمدة أيام ، فيجب أن يكون التخزين على درجات حرارة تحت الصفر (- ١٠ إلى - ٣٠ °م) . وعلى العموم .. لتحديد مدة وطريقة التخزين تبعاً لنوع المبيد تحت الاختبار . ففي حالة الأجزاء النباتية المحتوية على مبيدات سريعة التطاير ، مثل الباراثيون ، أو النيكوتين ، يجب أن تكون مدة

تخزينها أقصر ما يمكن ، وإلا فإن هذا التخزين سيكون سبباً في فقد المادة المراد تحليلها . وإذا لم يكن في الإمكان تلاقى عملية التخزين ، ففي هذه الحالة يجب أن يكون التخزين في أوعية محكمة القفل ، حتى يمكن تلاشي الفقد عن طريق التطاير .

٦ - عوامل متنوعة

طريقة جمع العينات قد تتأثر بطريقة الرش ، ونوع المحصول ، ونوع الاستهلاك . فلكل محصول نظام خاص في جمع العينات . فعند رش محصول ما من الجو ، فإن طريقة توزيع المواد المتخلفة تختلف عنها في حالة الرش من آلات أرضية .

٧ - إمساك الدفاتر

Book Keeping

تبدأ عملية إمساك الدفاتر من وقت جمع العينات . وملاحظ أنه قد تتداخل أهد كثيرة في عملية جمع العينات وحفظها وتحليلها . وهناك اختلافات واحتمالات كثيرة للخطأ . لذلك يجب وضع أكثر من بطاقة على العينة من الخارج ، وربط واحدة بداخل العينة . وهذا البطاقة تظل موجودة مع العينة في جميع مراحل التقدير .

سابعاً : تجهيز العينات

Sampling processing

وهي عمليات الغرض منها نقل المبيد بطرق طبيعية أو كيميائية من الأجزاء النباتية الموجودة فيها إلى المذيب المناسب . وعمليات النقل هذه تسمى الاستخلاص المتوازن ، وليس من الضروري أن تكون كمية Quantitative من الناحية العملية . ويكتفى أن تكون نتائج مكرراتها في حدود ± 0.1 ، ويجب أن تحدد درجة كفاءة العملية بالنسبة لكل مبيد أو مذيب مستعمل ، وكذلك لكل جزء نباتي من العينة المستعملة . واختيار نوع المذيب يتوقف جزئياً على طبيعة وتركيب الجزء النباتي ، وطبيعة وتركيب المبيد الحشري تحت الاختبار ، علاوة على اعتبارات السعر ، والإمكانات ، ودرجة الخطورة التي قد تنشأ من استعمال المذيب . فمثلاً يستبعد مذيب مثل النيتروميثان بسبب قوته الانفجارية في وجود القلويات ، وهكذا . ومما يجب ملاحظته أن تكون مادة المبيد موزعة بتجانس على أو في كمية من العينة النباتية المختارة . وفي حالة المبيدات العضوية غير المتأينة .. فإن معظم المخلفات تكون ذائبة في الزيوت والشموع النباتية ، أو مغطاة بها ، وقد تكون مركزة داخل أو خارج الخلايا النباتية ، وقد تكون بعض المبيدات الجهازية قابلة للذوبان في الماء ، وفي هذه الحالة توجد ذائبة في العصير الخلوي للأنسجة النباتية ، وعليه .. فعمليات نقل المبيد تحتاج إلى مذيب قادر على إذابة الزيوت والشموع النباتية ، مثل رابع كلوريد الكربون ، أو الكلوروفورم ، والأيزوأوكتان ، وإثير البترول . ونادراً ما يستعمل الماء وكحول الميثانيل ، وأحياناً تستعمل مذيبيات مساعدة ، مثل : الأيزوبروبانول ، والنيتروميثان ، والأسيتونتريل . والغرض من ذلك زيادة كفاءة

العملية في الحصول على مستخلص كامل تقريباً . ومما يزيد من كفاءة هذه العملية طحن وخلط العينة الباتية جيداً مع المذيب ، ثم استخلاص أو عزل المييد منها بطرق خاصة . وعلى العموم .. يمكن تلخيص أهم الخطوات التي تجرى في التجهيز فيما يلي :

Subsampling

١ - تحضير العينات الفرعية

العينة المأخوذة للتحليل يجب أن تكون ممثلة تماماً للمعاملة المجموعة منها ، حيث تقسم إلى تحت عينات لضمان كفاءة التحليل . وعملية التحليل تصبح غير ذات قيمة إذا لم تكن العينة ممثلة للحقيقة . وعملية أخذ العينات الفرعية عملية غير سهلة ، بل نحتاج إلى أجهزة ومهارة خاصة . ويتوقف ذلك على نوع المحصول المستعمل . ومن أمثلة هذه الأجهزة ما يقوم بالتقطيع والتقسير للتأثير والطواحين اليدوية ، وأجهزة الخلط ، وأجهزة التقطيع والفرم ، وأجهزة العصر .. وغيرها . وعلى ذلك .. يمكن تجزئة معظم المحاصيل إلى قطع صغيرة للعينات الفرعية بواسطة مجموعة من الأجهزة السابقة . وبعد تقطيع العينة تجزأ كل عينة فرعية إلى أربعة أجزاء ، ويخلط كل جزئين متقابلين ، ثم تقسم بنفس الطريقة إلى أجزاء أخرى ، وتكرر هذه العملية حتى يصل وزن العينة الفرعية إلى الوزن المطلوب للتحليل . وتؤخذ عينة فرعية مزدوجة أيضاً من الأجزاء المرفوضة ، وبنفس الطريقة المتبعة في التقسيم السابق .

تستعمل هذه الطريقة في العينات الصلبة والنصف صلبة . أما السوائل فيمكن تقسيمها بنفس النظام ، مع ملاحظة ضمان مزج مكونات المخلوط .

Type of processing

٢ - طرق التجهيز

المقصود بالتجهيز هنا تحضير المستخلص الذي ستجرى عليه عملية التحليل . وتوجد طريقتان متبعتان في التجهيز . الأولى . : وتسمى بالطريقة الجافة Dry ، والثانية : تسمى بالطريقة المبتلة Wet . وقبل ظهور المييدات السارية داخل النباتات ، مثل المييدات العضوية المحتوية على الفوسفور ، كانت معظم عمليات التجهيز تجرى بالطريقة الجافة كما يلي : تجفف العينة ثم تطحن طحناً مناسباً ، ثم تتم عملية الاستخلاص في جهاز مثل « سوكلست » أو تنقع العينة في المذيب المناسب لمدة مناسبة ، ثم يؤخذ الراشح للتحليل . وعندما ظهرت المييدات العضوية وجد أن هذه الطريقة غير عملية ، حتى مع المييدات المعروفة عنها أنها ثابتة ، مثل الـ د . د . ت ، فقد وجد أن أي تغير أو اختلاف في طريقة التجفيف يؤدي إلى اختلاف أو فقد في كمية المييد المقدرة . علاوة على ذلك .. فبعض المييدات العضوية تفقد نتيجة الحرارة والأبخرة . ونتيجة لذلك جربت الطريقة المبتلة أخيراً بإتمام عملية نقل المييد من العينة النباتية إلى المذيب ، وهذه الطريقة مثل الجافة تحتاج إلى تقسيم العينة إلى أجزاء دقيقة أو فرمها . وتجرى هذه العملية في أجهزة خاصة ، مثل الخلاط ، وقد تجرى عملية الفرغ مع المذيب مباشرة أو بدونه . ففي حالة العينات ذات التركيب المائي ، مثل : الطماطم ، والعب ،

فإن عملية الفرغ مع المذيبات غير القابلة للمزج بالماء قد تؤدي إلى تكوين مستحلبات ، وفي هذه الحالة يفضل فرغ العينة الفرعية أولاً ، دون إضافة مذيب ، أو بواسطة مذيب قابل للمزج بالماء ، مثل : الأسيتون أو كحول الأيزوبروبانول . وفي النهاية يضاف المذيب المناسب للعملية . وفي حالة تكوين مستحلبات يجب كسرها . ويتم ذلك بإضافة كمية كبيرة من كبريتات الصوديوم اللامائية ، أو استعمال جهاز الطرد المركزي ، أو يحرك المخلوط على درجة حرارة ٥١٠ م لمدة ٢ - ٣ أيام في أوعية خاصة محكمة الغلق .

وبعد فرغ العينة الفرعية تنقل إلى أوعية مناسبة محكمة الغلق ، ثم تقلب ميكانيكياً في أجهزة الخلط لإتمام عملية خلط العينة المفرومة بالمذيب من جهة ، ومن جهة أخرى لزيادة تفتيت العينة . وفي النهاية يروق المستخلص ، ويرشح الرائق خلال ورق ترشيح ، ويمبأ في زجاجات مناسبة تخزن فيها حتى موعد التحليل ، أو حتى عمليات التنظيف التي تجرى قبل التحليل .

ملاحظات يجب مراعاتها في عمليات الاستخلاص

أولاً : المستخلصات المأخوذة من النباتات أو الأجزاء الحيوانية أو التربة أو اللبن تسمى عادة Stripping solutions ، أو المحاليل المحتوية على المبيد المنزوع . وهذا التعريف أقرب من كلمة استخلاص Extraction ، حيث إنه في حالة النزاع يقصد به المحلول الناتج من عملية استخلاص واحدة ، ولا يشترط أن يكون الاستخلاص كاملاً . أما في حالة الاستخلاص .. فالمقصود بها المحلول الناتج بعد عمليات متكررة للاستخلاص حتى تحصل على مستخلص كامل للمبيد تحت الاختيار .

ثانياً : نسبة المذيب للمادة المراد استخلاصها Solvent/ substrate وجد نتيجة للتجارب أن ٢ سم^٣ من المذيب لكل ١ حجم من المادة النباتية تعطي عملية استخلاص كافية عادة مع قليل من الصعوبات الناتجة من عمليات الاستحلاب .

ثالثاً : في حالة تكوين مستحلبات صعبة العلاج توجد عادة أربع طرق للتخلص منها أو كسرها :

١ - زيادة نسبة المذيب للمادة المستخلصة . فقد وجد مثلاً أن بعض أنواع العنب والخوخ تحتاج إلى ٤ - ٨ سم^٣ من البنزين لكل ١ حجم من المادة لتعطي مستخلصاً رائقاً بدرجة كافية .

٢ - استعمال مذيب مساعد ، كأن تخلط العينة بحجم مماثل من مذيب مساعد ، مثل : كحول الأيزوبروبانول ، ثم يضاف المذيب المراد استعماله بالنسبة المقررة (٢ سم^٣ / ١ حجم من المادة النباتية) . ويعمل كحول الأيزوبروبانول في هذه الحالة كمذيب مساعد لكسر المستحلب .

٣ - كسر المستحلب ميكانيكياً باستعمال الطرد المركزي ، إلا أن هذه العملية تجري عادة في حالة الحجم الصغير من المستخلصات .

٤ - تغير الجذب بين المعامل السطحي للسوائل المستعملة باستخدام مواد معينة يجب اختيارها على أساس قدرته على امتصاص المبيد .

وابعا : التحكم في قوة وفترة عملية المرس .

Efficiency of Processing

كفاءة العملية

كما هو معلوم يوجد كثير من أجهزة الاستخلاص . وكثير من الطرق المستعملة لهذا الغرض في المعامل المختلفة ، وعلى ذلك ، تختلف كفاءة العملية بين معمل وآخر ، إلا أنها غالباً تعطى نتائج ثابتة في المعمل الواحد ، وعليه .. وللحصول على نتائج موحدة يجب توحيد طريقة الاستخلاص ، ثم تقدر عادة كفاءة جهاز الاستخلاص بالمدة اللازمة للحصول على الاتزان الخاص بتركيز المبيد بين المذيب والمادة المستخلصة .

فمن المعروف أن تركيز المبيد في المحلول يزداد في الدقائق الأولى من الاستخلاص حتى نصف ساعة ، ثم تظل النسبة ثابتة أو تزيد زيادة طفيفة بزيادة المدة ، وغالباً يوقف الاستخلاص توفيراً للوقت والمجهود إذا كانت الفترة الأولى كافية لاستخلاص معظم المبيد .

تقدر كذلك كفاءة عملية الاستخلاص بتكرار العملية باستعمال مذيب جديد على العينة التي سبق استخلاصها وتقدير مدى ما يمكن استخلاصه في العملية الثانية . وعادة تعطى عملية الاستخلاص الأولى نسبة عالية تصل إلى ٨٠ - ٩٠٪ من الكمية الموجودة في العينة . وعملية الاستخلاص الثانية تعطى نسبة تصل إلى ٢٠٪ . وفي الأعمال الروتينية يكفي بالعملية الأولى من الأستخلاص ، بشرط تثبيت مدة الاستخلاص في جميع المعاملات .

Storage

٣ - عملية تخزين المستخلص

يجب حفظ المستخلص تحت ظروف خاصة لاتسمح بأى تغير في تركيب المبيد ، حتى ميعاد إجراء عملية التحليل . وفي حالة المبيدات المحتوية على الفوسفور ، التي تتحلل بدرجة كبيرة على درجة الحرارة العادية ، خاصة في وجود الرطوبة العالية ، يجب أن يتم التحليل فوراً بدون أى تأخير .

وعلى العموم .. فإنه في العينات والحالات التي لا يمكن تلافى التأخير فيها يجب إجراء عمليات التحليل فيها تحت ظروف واحدة . بعد الترشيع يخزن المستخلص الراقق في زجاجات خاصة ، وتوضع في ثلاجات على درجة حرارة ٥٣ م . وحتى على هذه الدرجة المنخفضة يكون هناك احتمال لحدوث فقد في كمية المبيد أثناء التخزين . وهذا يجب التأكد منه وتقديره . وعلى سبيل المثال .. بينما فقد يمكن تخزين مبيد الباريثيون النقي في محلول بزين تحت هذه الظروف لمدة طويلة جداً .. بينما حدث فقد عند تخزين المادة التجارية في مستخلص البنزين الخاص بإحدى العينات النباتية . وقد

وجد مثلاً أن مستخلص البنزين للبتاف المحتوى على الباراثيون فقد ٣٠٪ من محتويات الباراثيون خلال ٥ أيام من التخزين على درجة ٥٣ م ، بينما فقد مستخلص البنزين لريت البرتقال ٢٠٪ من مييد الباراثيون خلال ١٠ أيام . ويلاحظ أن البنزين هو أحد المذيبات الشائعة الاستعمال ، ولكنه يتجمد على هذه الدرجة . أما في حالة استعمال مذيبات أخرى .. فيمكن التخزين على درجات حرارة أكثر انخفاضاً . وعلى العموم .. فمن المرغوب فيه تخزين المستخلصات على درجات حرارة تحت الصفر إذا كانت مدة التخزين ستطول أكثر من اللازم ، وخاصة في حالة استعمال المبيدات المتطايرة . ويمكن القول بصفة عامة إن المبيدات المحتوية على الفوسفور ليست سهلة التخزين على صورة مستخلصات ، في حين أن المبيدات الكلورينية يمكن تخزينها - وبأمان - في المحاليل ، وعلى درجة ٥٣ م . ومن الأمور التي ينصح بها القائم بعملية التخزين ضرورة عمل اختبار تأكيدي عند تخزين المستخلصات لتقدير نسبة الفقد في المبيد ، وعلاقته بطول فترة التخزين ، وذلك بإضافة كمية معلومة من المبيد إلى مستخلص نباتي خال من المبيد ، تقدر فيه نسبة الفقد على فترات معلومة . والمتبع عادة هو إضافة ٥ ملليجرام من مييد تحت الاختبار إلى مستخلص ناتج من رطل من المادة النباتية محل التقدير .

Clean - up

٤ - عملية تنظيف المستخلص قبل التحليل

يوجد كثير من الطرق الدقيقة والحساسة للقياس الكمي النهائي للمبيدات ، وذلك إذا أمكن فصلها من المستخلص في حالتها الأصلية ، أو على صورة مشتقات . وتجب الإشارة إلى أن أصعب مراحل البحث والتحليل الخاص بمخلفات المبيدات تتمثل في محولة فصلها من مستخلصاتها ، واستبعاد المواد الغريبة الموجودة في المستخلصات ، والناتجة عن عمليات تجهيز العينات . وهذه العمليات تسمى بالتنظيف 'Clean-up' ، وهي تشمل كل الخطوات اللازمة إجراؤها للحصول على مكونات المستخلص المرغوب تحليلها وبكميات مناسبة للقياس والتقدير بأي طريقة مناسبة ، بما فيها استخدام الأجهزة . ومن المعلوم أن المبيد الفعال قد يوجد في المادة الحاملة بكميات بسيطة جداً أقل من جزء واحد في المليون ، أو نصف ملليجرام لكل رطل . ومن المؤسف أنه في خلال عملية نزع أو استخلاص المبيد من الأجزاء النباتية قد يتكون خلال هذه العملية مستخلصات نباتية أخرى تصل في حالة الزيتون مثلاً إلى ٣٠ جرام من المستخلصات النباتية لعملية التنظيف ، أو لعملية عزل المبيد المطلوب قبل عمليات التحليل .

وبراعى ملاحظة عدم وجود قاعدة عامة يمكن تطبيقها بالنسبة لمبيد معين على مجموعة من النباتات ، أو بالنسبة لمجموعة من المبيدات على سات معين . فلكل مييد سلوك خاص على كل نبات أو جزء نباتي مختلف ، وعليه .. فإن تحليل مخلفات المبيدات يتم بناء على دراسات سابقة جربت فيها مختلف الطرق المتاحة للتنظيف قبل عمليات التحليل .

٥ - عمليات التحليل (قياس تركيز المبيد)

أول خطوة لتوضيح الخطورة المرتبطة بالمواد المتخلطة عن المبيدات تتمثل في إيجاد ونشر نتائج

التحليلات الخاصة بالملوثات على أو في المحاصيل المعاملة وقت الحصاد الطبيعي لكل محصول ، وتوضح مدى بقاء أو ثبات هذه الملوثات داخل المواد الغذائية . وخلال السنوات العشر الماضية دأبت مجموعة من المنظمات الدولية ، علاوة على الجامعات ومعاهد البحث العلمى فى مختلف أنحاء العالم ، على التعاون والبحث فى مجال إيجاد أنسب الطرق وأفضلها لتقدير مخلفات المبيدات على المواد الغذائية ومن الطبيعي أنه للحصول على بيانات دقيقة يجب توفر طرق تحليل مناسبة وذات حساسية مناسبة . وهذه تنوقف على درجة سمية المبيد . فمثلاً بعض المبيدات ذات درجة السمية العالية تحتاج إلى طرق أكثر حساسية فى التقدير (٠,١ — ٠,٠١ جزء فى المليون) . علاوة على ذلك .. يجب توفر الطرق التحليلية المتخصصة ، خصوصاً عند تقدير وقياس معاملات غير معروفة ، أو عند استعمال مغاليل من المبيدات على محصول معد للاستهلاك الأدمى . وهذه العمليات التحليلية تحتاج إلى مهارة وخبرة فى إجراء مثل هذه التجارب ، حتى تعطى نتائج يمكن الاعتماد عليها . والقائم بالعملية يحتاج فى الواقع إلى خبرة وأن يكون تحت إشراف خبراء لفترة كافية حتى يمكنه الإلمام بالصعوبات التى قد تواجهه فى حياته العملية . ومن ضمن هذه الصعوبات ما وجد عند تقدير مادة الاراتيون من وجود تشابه بينها وبين المواد الإضافية للمطاط . وعلى ذلك .. حدثت عند استعمال الأنايب أو السدادات الكاوتشوك فى أجهزة التقدير نتائج مضللة وغير دقيقة . وإذا كان القائم بعملية التحليل على غير دراية بهذا النوع من التداخلات تكون النتائج المنشورة مضللة . ولا يخفى ما تتكلفه طرق حساسة للتحليل من مصاريف باهظة . وقد وجد مثلاً فى أمريكا أن إيجاد طريقة دقيقة حاسة لنوع معين من المبيدات تكلفت حوالى ٥٠ ألف دولار . وقد قسمت الطرق المتبعة تبعاً لسهولة إلى ثلاث مجاميع هى :

١ — الطرق أو المقاييس الحيوية .

٢ — الطرق أو المقاييس الطبيعية .

٣ — الطرق أو المقاييس الكيميائية

وهذا التقسيم مبنى على أن التفاعل فى الحالة الأولى بين المبيد ومادة حية ، وفى الحالة الثانية مع طاقة كهربائية مغناطيسية ، وفى الحالة الثالثة مع مادة كيميائية أخرى . وأن اختيار أى من هذه الطرق فى العمليات التحليلية يتحدد ويتأثر بوجود أو غياب المواد الغريبة (شوائب) فى المستخلص النهاى الناتج من العينات النباتية بعد عمليات التنظيف النهاى .

Biological measurements

١ — المقاييس الحيوية

وهذه تتضمن نوعين من الاختبارات . الأول : وهو ما يطلق عليه اختبارات حيوية Bioassay ، وتم باستخدام حشرات حية أو أنواع من المفصليات أو السمك الصغير .. الثانى : هو الاختبارات الكيميائية الحيوية Biochemical tests ، وتجربى بتقدير وقياس تأثير المبيدات أو مشتقاتها على أجهزة حية

معروفة ، أو على أجهزة إنزيمية . وفي الاختبارات الكمية بواسطة الحشرات تستعمل عادة حشرات الذباب المنزل ، أو يرقات البعوض ، أو أنواع من الدروسوفيليا . ومن بين مفصليات الأرجل المستعملة براغيث الماء . ومن بين الأسماك المستعملة السمك الذهبي Golden fish ، والـ Top minno ، والـ Guppy . ومن ضمن الأجهزة الحية المستعملة الحبل العصى في الصرصور ، أو عضلات الضفدعة .. ومن ضمن النظم الإنزيمية الكولين إستريز ، والكربونيك أنهيدريز .

وعلى العموم .. فأهم الاختبارات الحيوية المستعملة تتوقف على الآتي :

(أ) اختبارات حيوية بواسطة الحشرات

وهي إلى عهد قريب كانت قاصرة على اختبارات المبيدات بفرض تقسيمها ، إلا أنها الآن تستعمل لتقدير المواد المتخلطة وبكميات قليلة Microbioassay . ومن مميزات هذه الطريقة عدم تأثرها غالباً بوجود مواد غريبة في المستخلصات النباتية أو الحيوانية . ومن أهم الطرق التي جربت واستعملت فيها الذبابة المنزلية ما يعرف باختبار التمييز المقارن Ranking method ، والفرض منها الكشف عن وجود أو غياب المخلفات . والطريقة الثانية هي طريقة الجرعة النصف قاتلة LD₅₀ method ، والفرض منها حساب مخلفات المبيد وتأثيره على الحشرة . والطريقة الثالثة هي طريقة الاستيفاء Interpolation method ، والفرض منها تقييم المخلفات الصغيرة أو الكبيرة للمبيدات . وفي جميع هذه الطرق يجب عمل مستخلصات بدون مبيد للتجارب Control . ولزيادة حساسية ودقة هذه الاختبارات في وجود المواد المختلفة في المستخلصات وبكميات قليلة وبدرجة غير ممثلة Sublethal يمكن إضافة كميات معلومة من المبيد إلى المستخلص الأصلي تحت الاختبار (تقوية) ، وعمل تصحيح للكمية المضافة . وباستعمال هذه الطريقة أمكن تقدير كميات من المواد المتخلطة حتى ٤, ٠ ميكروجرام من مادة الألدرين في وجود ملليجرامات قليلة من المستخلص النهائي ، أو ١٠ ميكروجرام في ١٠٠ جرام من العينة ؛ أي ما يساوي سبعم الجرعة النصفية القاتلة LD₅₀ . وعلى العموم .. تجب ملاحظة أن هذه الطرق الحيوية عموماً تعطى نتائج مرتفعة نسبياً عن الواقع ، في حين أن الطرق الكيميائية للتقدير قد تعطى نتائج منخفضة نسبياً عن الواقع ، وذلك لوجود شوائب في المستخلصات النباتية قد تعطي على تأثير المبيد على الحشرات في الحالة الأولى ؛ فتسبب انخفاض النتيجة . أما في الحالة الثانية ، فقد تتداخل ؛ مسببة ارتفاعاً في النتيجة .

(ب) اختبارات حيوية بواسطة المفصليات

استعملت الحيوانات القشرية المائية المعروفة باسم براغيث الماء Daphnia Pulex بنجاح في التقدير الكمي لمخلفات المبيدات . وقد أمكن بهذه الطريقة تقدير كميات من المبيد أقل من واحد ملليجرام من الحشرات وبدقة متناهية ، عنها في الطريقة السابقة التي استخدم فيها الذباب . ويتم التقييم عادة بتقدير كمية المبيد الموجودة في المستخلص بالمقارنة بنتائج مستخلصات أخرى مضافة إليها كميات معلومة من نفس المبيد تحت الاختبار (التقوية) . وقد أمكن بهذا الطريقة أيضاً تقدير مخلفات مبيد

الديازينون في القنبيط حتى مستوى ٧, ٠ جزء في المليون والباراثيون في الكريز حتى مستوى ١, ٠ جزء في المليون .

(ج) اختبارات حيوية بواسطة الأسماك

كثيراً ما استعملت الأسماك الصغيرة في الاختبارات الحيوية كطريقة للكشف عن آثار المبيدات الحشرية من أصل باقى . ويلاحظ أن الأسماك المستعملة في التجارب يجب أن تكون كلها ذات حجم واحد ، ولا يقل العدد عن عشرة في الاختبار الواحد ، ولا تستعمل الأسماك الكبيرة لأنها تعيش لمدة أطول ، وتحمل المبيد لفترة أطول من الأسماك الصغيرة . وفي اختبار مبيد الـ د . د . ت مثلاً وجد أن السمكة الواحدة تحتاج لإحداث التسمم لحوالى ١٠ ملليجرام مبيد في لتر من الماء .

(د) استعمال الأجهزة الحية المعزولة

وتستعمل هذه الطريقة بكثرة في دراسة علم العقاقير Pharmacology ، إلا أنها استعملت أخيراً وبقلة في الكشف عن الكميات الضئيلة من المبيدات الحشرية . ومن أهم الدراسات التى أجريت بنجاح هى استعمال الأحيال العصبية للمصراصر للكشف عن مستخلصات البيرثرين .

(هـ) استعمال الأجهزة الإنزيمية

وهذه تتطلب استعمال الإنزيمات أو مستحضراتها ، والتي تظهر تفاعلاً واضحاً مع المبيدات . ومن أهم الإنزيمات التى استعملت بنجاح إنزيم الكولين إستريز المستخلص من خلايا الدم الحمراء للإنسان ، أو من الجهاز العصبي المركزى للحشرات . وقد استعمل بنجاح في تقدير المبيدات الفوسفورية العصبية حتى مستوى ١, ٠ جزء في المليون ، أو ١, ٠ جزء في الليون . أما إنزيم الكربونيك أنهيدريز ، فيستخرج من دم الإنسان ، وقد استعمل بنجاح في تقدير مبيد الـ د . د . ت حتى مستوى ٤, ٠ جزء في المليون .

٢ - المقاييس الطبيعية

خلال السنوات العشر الماضية ظهرت زيادة كبيرة في استعمال الأسس والطرق المتبعة في المقاييس الطبيعية عند تقدير المبيدات الحشرية . والصعوبة في استعمال هذه الطرق تتمثل في ارتفاع تكاليف تجهيز المعامل ، ولو أن ما يعوض هذه التكاليف هو الدقة المتناهية التى تسفر عنها تقديرات هذه المعامل . ومعظم المعامل الحديثة المتخصصة لتقدير المبيدات الحشرية تستعمل الآن هذه الأجهزة الحديثة . ومن أهم الاختبارات :

(أ) اختبار تستعمل فيه الأشعة فوق البنفسجية ونمّت الحمراء .

(ب) اختبار يستعمل فيه الاستقطاب الضوئى .

(ج) اختبارات تستعمل فيها النظائر المشعة .

٣ - المقاييس الكيميائية

وتشمل ما يعتمد على قياس الضغط البخارى ، أو التعادل ، أو الترسيب ، أو اللون .

الفصل الرابع

أهمية مستحضرات المبيدات في مكافحة الآفات

أولاً : مقدمة

ثانياً : بعض المعلومات والمصطلحات الأساسية في مجال مستحضرات المبيدات

ثالثاً : الخواص المحددة لكفاءة المستحضرات

الفصل الرابع

أهمية مستحضرات المبيدات في مكافحة الآفات

Importance of pesticides Formulations in pest Control

أولاً : مقدمة

من الأسباب الرئيسية التي دفعت المؤلفين لتناول هذا الموضوع الإيمان العميق بأهمية الدور الذي يمكن أن تلعبه عملية تجهيز المادة الفعالة كمستحضرات قابلة للتطبيق الحقلي في التغلب على العديد من المشاكل التي يعاني منها المشتغلون بمكافحة الآفات بالوسائل الكيميائية . وانطلاقاً من هذا المفهوم يمكن القول بأن المكافحة الناجحة تتحقق باختيار المبيد المناسب المجهز على الصورة المناسبة Formulation ليستستخدم ضد الآفة المناسبة في التوقيت المناسب وبتكلفة مناسبة . وهناك العديد من الأمثلة التي تؤيد هذا المفهوم ، فلا يمكن لأحد أن ينكر أفضلية المبيد الفوسفوري « النوفاكرون » من ناحية التأثير على الآفات ، بالمقارنة « بالأزودرين » ، بالرغم من احتواء المبيدين على نفس المادة الفعالة « مونوكروتوفوس » ، والسبب يتمثل في ملاءمة المستحضر الخاص بالنوفاكرون للتطبيق الحقلي وسلوكه حتى يحدث الفعل الإبادة ضد الحشرات المستهدفة بدرجة أفضل من مستحضر الأزودرين . وهناك فرق كبير بين فاعلية وسلوك المستحضرات المختلفة لنفس المبيد ، مما أدى بالمشتغلين في ميدان مكافحة الآفات إلى تفضيل الصورة السائلة عن المساحيق والحبيبات وغيرها . وما يحدث الآن من عدم الإقبال على مستحضرات المبيدات التي تجهز محلياً — بالرغم من احتوائها على نفس المواد الفعالة الموجودة في المستحضرات المستوردة — خير دليل على أهمية التكنولوجيا الخاصة بمجال تجهيز الصور المناسبة للمبيدات .

ولقد سبق التنويه إلى أهمية ضرورة الحرص عند التعامل في توفير احتياجات الدولة أو المؤسسة أو المزرعة من المبيدات ، حيث يفضل التعامل مع الشركات والمصانع الموثوق بها عالمياً وعملياً ، خاصة في المجال العلمي والتجاري والأخلاقي . وعلى المستول عن هذا الموضوع أن يأخذ في الاعتبار — وبأقصى درجة من الجدية — المواصفات الخاصة Specifications بالمادة الكيميائية الفعالة ، وكذلك مواصفات المستحضر المطلوب ، ولا يسمح بأي اختلاف خارج النطاق الذي تسمح به القواعد الدولية والمحلية التي تنظم تداول المبيدات .

وسنحاول في هذا الجزء تناول المعلومات الأساسية في مجال تجهيز مستحضرات المبيدات وأهميتها ، وأهم الاختبارات العملية الضرورية للحكم على صلاحية المستحضرات قبل السماح بتداولها واستخدامها في مجال مكافحة الآفات .

ومن المعروف أن مستحضر المبيد يحتوى على المادة الفعالة بتركيز محدد ومعلوم ، بالإضافة إلى العديد من المواد الإضافية Adjuvants ، مثل : المواد الحاملة المائقة ، والمواد المساعدة للاستحلاب ، والمساعدة للبلل ، والمذيبات ، والمواد اللاصقة ، والمواد المانعة للتكتل ، علاوة على العديد من المواد المتخصصة ، بما يحقق في النهاية الحصول على المستحضر الكلى المرغوب .. من هذا يتضح — وبسهولة حتى للرجل العادى — أن المستحضرات عبارة عن نظم غاية في التعقيد ، حيث إن أى بند من البنود المشار إليها أعلاه تشمل العديد من المركبات ، بعضها يتكون من مشابهاة مختلفة أو سلاسل كيميائية كبيرة ، لذلك يجب أن ينظر للمستحضر كوحدة متكاملة ، فليس المهم المواصفات الكيميائية فقط ، ولكن الحالة الطبيعية للمخلوط ، حيث إن تتابع خلط المكونات قد يؤثر بدرجة كبيرة على خواص المستحضر .

وهناك تعبير شائع يقول : « تجهيز المستحضرات يعتبر أحد الفنون ، أكثر منه علم » . وهذا المفهوم لا يساعد في فهم كيمياء المستحضرات وكيفية عملها . وتشابه كيمياء المستحضرات في كثير من الأمور مع الفن من حيث التصميم الخاص بالشكل والمظهر واللون ، وكل هذه تخضع للأسباب العلمية ، وصولاً إلى المستحضر المناسب ، لذلك يتضافر الفن والعلم في هذا المجال بنسب تتوقف على الغرض من تجهيز المستحضر نفسه الذى تتحدد فائدته إذا غطى الاحتياجات التالية :

(٢) أقل خطر

(١) أعلى فعالية

وهذان المعياران يطلق عليهما « النوعية المناسبة Optimal quality » . وفي المستقبل ستزداد أهمية عامل تقليل الضرر بدرجة كبيرة ، ومن ثم تصبح النسبة بين الفائدة والمخاطرة Benefit Versus Risk ذات شأن كبير .

ولفهم طبيعة وأهمية تجهيز المستحضرات يمكن المقارنة بينهما وبين صانع الحلل « الرزى » . فمن المسلم به أن الحللة المناسبة هي التى تجهز خصيصاً لصاحبها بمقاساته ومواصفات خاصة يريد بها ، بالرغم من أن الحلل المجهزة قد تكون مقبولة في بعض الأحيان ولأغراض معينة ، ولكنها لا تصل بحال من الأحوال للدرجة التفصيل الخاصة ، ومعنى ذلك أن التجهيزات القياسية تكون ذات فائدة محدودة ، ولو أنه في العديد من البلدان ترتفع الأصوات مطالبة بالمزيد من التجهيزات القياسية ، بالرغم من أن نوعيتها وملاءمتها غير مضمونتين . واتخاذ قرار كيفية تجهيز المستحضرات في البداية من أصعب الأمور على المشتغلين في هذا المجال ، لأن ذلك يتوقف على كمية وقيمة المعلومات المتوفرة عن الغرض من استعمال المستحضر ، وطريقة الاستعمال ، وكذلك المعلومات الخاصة بالمادة الفعالة ، خاصة الصفات الطبيعية ، والكيميائية ، والبيولوجية ، والتكسيكولوجية ، لأن ذلك يحدد

سلوك المركب والتفاعلات التي قد تحدث له . والإلمام بهذه المعلومات يساعد — وبنجاح — على اختيار المذيب والمواد الإضافية وغيرها بصورة مناسبة .

وفيما يتعلق بخواص المركب الفعال يجب التنويه إلى أنه لا يتضمن مواصفات المادة العالية النقاوة ، بل يجب أن تؤخذ في الاعتبار صفات المادة الفعالة العادية « Technical » التي لا يمكن ضمان عدم تغيرها من تحضيرة لأخرى ، ومن ثم يجب بذل الجهد لتلاقي هذا التصور عن طريق عمل خط إنتاج مناسب بما يحقق تجانس مواصفات المادة الفعالة ، كما يجب تحديد الكميات والنسب المسموح بوجودها من الشوائب ، والتي تؤثر بدرجة كبيرة على الصفات الطبيعية والكيميائية للمادة الفعالة ، لأن بعض الشوائب تعمل كمواد مساعدة ، أو — على العكس — مثبطات لبعض التفاعلات المتميزة . وخير مثال على ذلك .. التفاعلات الخاصة بالتحلل المائي ، والأكسدة الانهيارية ، وتكوين المشابهات ، وغيرها نتيجة لوجود المواد الإضافية في التحضير . ولقد ثبتت أهمية الدور الذي تلعبه الشوائب المثبطة على ثبات المركب عند التخزين «Storage stability» لإسترات الثيوفوسفوريك المعبأة في أوان معدنية . ومن هذا تتحدد نوعية المستحضر على أساس المادة الفعالة والشوائب الموجودة معها . ويوضح جدول (٤-١) تأثير الشوائب على المعايير الخاصة بنوعية المسحضرات .

جدول (٤ - ١) : تأثير الشوائب على معايير نوعية المستحضرات .

المعيار	تأثير الشوائب
نقطة الانصهار	-
الكثافة	+ ، -
الضغط البخارى	-
التطاير	-
الذوبان في الماء (في وجود حرارة)	+ ، -
الذوبان في المذيبات (في وجود حرارة)	+ ، -
معدل ثبات التحلل المائي	++ ، -
خواص سنتر Sinter	+ ، ++ / -
تحويلات البلورة	+ / -
درجة الصلابة	+ / -
صفات الطحن	+ / - ، -
توزيع الجسيمات	غالباً تحدث تأثيرات سائدة
(++) زيادة كبيرة	(+) زيادة عادية
(-) نقص كبير	(--) نقص عاى

وأى خطأً في المستحضر المجهز لا يمكن تجاهله ، حيث يمكن اكتشافه بسهولة . ومن الثابت أن المستحضر غير الملائم يقضى تماماً على مستقبل المركب ، بصرف النظر عن شدة فعالية وكفاءة المادة الفعالة المحتوى عليها .

ثانياً : بعض المعلومات والمصطلحات الأساسية في مجال مستحضرات المبيدات

يمكن تقسيم مستحضرات المبيدات إلى قسمين رئيسيين تبعاً للصورة الطبيعية الموجودة عليها ، وهما المستحضرات السائلة والجافة ، وتحت كل منهما تحت أقسام يمكن الإشارة إليها باختصار فيما يلي :

Liquid Formulations

١ - المستحضرات السائلة

Oil Concentrates

١ - المركبات الزيتية

عبارة عن مستحضرات سائلة تحتوي على تركيز عال من المواد الفعالة ، وتستعمل بدون تخفيف كما في الرش بالحجم المنتهى في الدقة « ULV » ، أو تخفف للتركيز المناسب باستخدام مذيب أيدروكربوني قليل التكلفة ، مثل زيت الديزل . والمركز يعبر عنه على أساس وزن المادة الفعالة لكل وحدة حجمية ، أو يعبر عنه كنسبة مئوية لوزن المادة الفعالة . ومن الضروري أن يحدث امتزاج بين مكونات المركز بمجرد رجه مع المادة الزيتية المخففة . ويشيع استخدام مبيدات الزييلين أو النافثا العطرية الثقيلة كمذيبات للمادة الفعالة في المستحضرات الزيتية المركزة . وقد يستخدم الأيزوبروبانول أو الهكسان الحلقي في حالة المبيدات ذات الذوبان المحدود في الأيدروكربونات العطرية . ومن المناسب استخدام المذيبات القطبية . وهذه المستحضرات تستخدم في المبيدات الخاصة بمكافحة الآفات التي لها علاقة بالصحة العامة بطريقة التضييب « Fogging » ، أو الرذاذ « ULV » .

Emulsifiable Concentrates

٢ - المركبات القابلة للاستحلاب

تتألف مع المركبات الزيتية فيما عدا احتوائها على مواد ذات جذب سطحي « Surfactants » ، أو مواد تساعد على الاستحلاب « Emulsifiers » ، مما يسمح بتخفيف المركز بالماء عند التطبيق الحقل . وللحصول على أفضل النتائج يحسن أن تكون المذيبات الموجودة غير قابلة للامتزاج مع الماء . ومن أكثر المذيبات شيوعاً : الزييلين ومشتقاته ، والنافثا العطرية الثقيلة . وهي من أكثر المستحضرات شيوعاً ، حيث ثبتت فعاليتها تحت ظروف مختلفة ، كما يسهل تخزينها وتعبئتها . ويمكن القول إن المركز القابل للاستحلاب النموذجي غير موجود حتى الآن ، حيث لا بد أن يمتزج بالماء في لحظة الخلط وبعد التقليب البسيط ، كما يجب أن تظل متجانسة ولا تنفصل أثناء الرش .

٣ - المركبات المائية

Aqueous Concentrates

وهي مركبات المبيدات الذاتية في الماء . ومن أحسن الأمثلة أملاح الأحماض الخاصة بمبيدات الحشائش . ويعبر عن تركيز هذه المستحضرات بكمية الحمض في وحدة الحجم . وحيث إن المادة الفعالة تذوب في الماء ، فلا توجد مشاكل خاصة بالامتزاج والانتشار والتعلق إلا في حالات احتواء ماء التخفيف على أملاح المنسيوم أو الكالسيوم أو الحديد ، حيث تعمل على تكوين رواسب غير ذاتية .

٤ - المحاليل الزيتية

Oil Solutions

وهي مستحضرات جاهزة للتطبيق الفوري ، حيث تحتوي على مذيب عديم اللون قليل الرائحة من مجموعة الكيروسين والمبيد الكيميائي الفعال بتركيز قليل (أقل من ٥٪ بالوزن) ، وتستخدم في مكافحة الآفات المنزلية . ويجب ألا تحتوي على أى صبغة ، كما تكون ذات نقطة وميض عالية لتفادي أخطار الحريق .

٥ - المركبات القابلة للاستحلاب العكوسة

Invert Emulsifiable Concentrates

وهي صورة مميزة عن المركبات القابلة للاستحلاب العادية ، حيث إنه عند تخفيفها بالماء نحصل على مستحلب ، الوسط الخارجي أو المستمر فيه هو الجزء الزيتي ، بينما الوسط الداخلي أو غير المستمر هو الماء . وتستخدم هذه المركبات أساساً في تجهيزات إسترات مبيدات الحشائش التي تذوب في الزيت . والمذيب عادة يكون مادة زيتية ذات ضغط بخارى منخفض . والتخفيف عند التطبيق الحقل يمدت بنسبة أقل مما في حالة المركبات العادية ، وغالباً ما تكون بمعدل ١ : ١٠ حجم / حجم . ومن أكبر مميزات هذه المستحضرات تكوينها لقطرات كبيرة عن المركبات العادية عند خروجها من فتحة بجهاز الرش والتوزيع ، كما أن معدل البخر للوسط المستمر الزيتي قليل ، كما لا يمدت نقص في حجم القطرة من وقت خروجها من الرشاشة وحتى وصولها للهدف ، كما إن احتمال الانتثار Drift قليل للغاية .

٦ - المستحضرات الجافة

Dry Formulations

تشمل المستحضرات الجافة على أنواع مختلفة ، مثل : مساحيق التعفير المركزة ، والمساحيق القابلة للانتشار في الماء ، ومساحيق التعفير العادية والمحببات والأقراص ، والمساحيق الشديدة الذوبان التي تنساب مع الماء والمحببات القابلة للانتشار والكبسولات الدقيقة . كما تشمل المستحضرات الجافة التي تخلط مع الماء عند التطبيق والمساحيق القابلة للانتشار في الماء ، والتي تنساب مع الماء والمحببات والكبسولات الدقيقة . وتستخدم مساحيق التعفير والمحببات في صورة جافة . أما المساحيق المركزة ، فتخلط بمواد مخففة عملية قليلة التكاليف . وعموماً .. فإن تهيئة المستحضرات الجافة أقل صعوبة من تهيئة المستحضرات السائلة . وفيما يلي وصف مختصر لأنواع المستحضرات الجافة .

Dusts bases or Concentrates

١ - المساحيق الأساسية أو المركزة

وهي على صورة مساحيق جافة تحتوي على تركيزات عالية من المواد الفعالة تتراوح بين ٢٥ إلى ٧٥٪. ونادراً ما تستخدم مباشرة ، ولكنها تخفف بمادة مخففة خاملة مناسبة للتركيز النهائي المطلوب للتطبيق الحقل . وغالباً ما تخطط الأسمدة مع المساحيق المركزة في الصورة الجافة . وإذا كانت الأسمدة في صورة محبة ، فلا بد من استخدام مادة لاصقة لمنع انفصال الجسيمات الدقيقة من أساس المبيدات ، والتي يقل حجمها عن ٧٤ ميكرومتر .

Water - dispersible powders

٢ - المساحيق القابلة للانتشار في الماء

تشابه المساحيق الأساسية المركزة فيما عدا أنها مجهزة للتخفيف في الماء عند التطبيق ، وتقاس جودة المستحضر على أساس سرعة ابتلاله وتعلقه في الماء عند الخلط والتخفيف للتطبيق الحقل ويمكن زيادة القابلية للبلل باختيار المواد المساعدة للبلل المناسبة ، والتي تقلل الجذب بين السطوح المائية وجسيمات المسحوق . ويمكن تحقيق أحسن درجة تعلق بتقليل حجم الجزيئات إلى ٤٤ ميكرومتر . والمواد ذات النشاط السطحي تضاف للمستحضرات بصورة منتظمة حتى تمنع تجمع الجسيمات ، وتقلل من معدل الترسيب . ويمكن الوصول للحجم المناسب للجسيمات عن طريق الطحن الهوائي للمركب حتى ١٠ ميكرومتر أو أقل ، وتستخدم هذه المساحيق في عمل عجائن تعالج بها البذور .

Dusts

٣ - مساحيق التطوير العادية

وهي مساحيق جافة دقيقة جداً ، وتجهز للتطبيق الحقل ، حيث تحتوي على ١ - ١٠٪ من المادة الفعالة تبعاً لكفاءة المبيد في الحقل ومعدل الاستخدام . ويجب ألا تكون هشة ، حتى يمكن قياس كميتها بدقة في أجهزة التطبيق وحجم الجسيمات عادة أقل من ٧٤ ميكرومتر . وفي حالة التعفير الجوي يجب التغلب على ظاهرة الانتثار بالرياح «Drift» ، لذلك كان ضرورياً تجهيز جسيمات متوسطة الحجم ، وتحقيق توزيع متجانس . والتعفير الجوي أو الأرضي ذو فائدة كبيرة جداً ومنتشرة عند معاملة النباتات المكتملة النمو ذات النمو الخضري الكثيف ، حيث تغطي جميع مستويات النباتات وجانبى الأوراق .

Granules

٤ - الحبيبات

تختلف عن المساحيق العادية في كون حبيباتها تمر من مناخل ذات ثغوب من ٤ إلى ٨٠ مش . ويجب أن يقع ٩٠٪ من الحبيبات في هذا المدى ، والباقي يتوزع تحت أو فوقه . ووجود الجزيئات الأصغر من ذلك يعتبر عيباً في المستحضر يجب تلافيه ، لأنه ينتثر بالرياح خلال التطبيق ، كما يجب ألا تتعجن الحبيبات خلال التخزين ، كما يجب ألا تكون خفيفة جداً حتى يمكن تحديد الكمية

المطلوبة بالضبط عند التطبيق . وبناء على الظروف الحقلية تحدد خواص الحبيبات من حيث تكسرها السريع أو البطيء في وجود الرطوبة . ودرجة التكسير في التربة تحدد معدل الانفراد . وتختلف نسبة المادة الفعالة في الحبيبات من ١ إلى ٤٢٪ تبعاً لصفات المواد الفعالة ، والحاملة وغيرها من الصفات ، ومعدل الاستخدام .

Flowables

٥ - المساحيق القابلة للاسحاق مع الماء

ويطلق عليها كذلك المعلقات المركزة أو المركبات القابلة للانتشار في الماء ، وتتكون من جزيئات دقيقة جداً من المبيد الذي لا يذوب ، ولكنه ينتشر في الماء . وحجم الحبيبات صغير يتراوح من ٢ إلى ٣ ميكرومتر . وهذه المساحيق غالباً تحتوي على ٤٠٪ مواد صلبة بالوزن لكل وحدة حجمية من المحلول ، وهي مصممة لتكون شديدة الثبات مع احتالات تكوين رواسب بسيطة يمكنها أن تنتشر عند إضافة المزيد من الماء . وثبات المحلول يتأثر بوجود كل من المواد الإلكتروليتية العديدة الذائبة في الماء . كذلك المواد السطحية غير الأيونية . وقد تستخدم هذه المستحضرات مباشرة كما في الرش المتناهي في الدقة «ULV» ، أو تخفف بالماء المناسب عند التطبيق .

Pellerts

٦ - الأقراص

وهي مستحضرات جافة تحتوي على جزيئات ذات حجم أكبر مما في الحبيبات (أكبر من ٤٠ ميكرون) . وليس هناك حد أقصى لحجم الحبيبات ، ولكن الأقطار تتراوح من ٠,٦ إلى ١,٣ سم . وتجهز بخلط المادة الفعالة مع المادة الحاملة الحاملة المناسبة في وجود مادة لاصقة عند الضرورة ، ثم تجهز الأقراص للحجم المناسب . ويتراوح تركيز المادة الفعالة من ١٪ (الطعوم السامة ، حيث تضاف إليها مواد جاذبة) إلى ٢٠ — ٢٥٪ في حالة إضافة الأسمدة إليها .

Dispersible granules

٧ - حبيبات القابلة للانتشار والفرق في الماء

وهي تتكون من مواد مجزأة دقيقة جداً تتحول إلى حبيبات عن طريق الضغط خلال عمليات التجهيز والتركيب ، وعندما توضع في الماء تنتفخ الحبيبات وتتكسر إلى الوحدات الدقيقة مرة أخرى . ولكي يكون المستحضر جيداً يجب أن يكون على درجة عالية من القابلية للانتشار في الماء ، وسهل الانفصال إلى وحداته الأساسية التي يمكنها الخروج من أجهزة التوزيع في ماكينات الرش ، كما يكون على درجة عالية من الثبات الطبيعي عند تعرضه للحرارة في خلال عمليات التجهيز . وتمتاز هذه المستحضرات بأحوائها على تركيزات عالية من المادة الفعالة في وحدة الوزن ، كما أنها خالية من الحبيبات التي تقع في نطاق مساحيق التعفير .

وبعض المستحضرات الأخرى تكون ذات طبيعة خاصة ، وتستخدم لأغراض خاصة ، بصرف النظر عن كونها جافة أو سائلة . ونذكر منها — على سبيل المثال لا الحصر — ما يلي :

١ - الأيروسولات

Aerosols

من أكثر الصور انتشارًا ، خاصة بعد الحرب العالمية . وهى محاليل للمادة الفعالة فى المذيب المناسب ، بالإضافة إلى المادة الغازية الحاملة Propellant التى قد تكون ذائبة فى محلول المبيد ، أو موجودة تحت ضغط مع ناشر الأيروسول . ويتحدد نظام خروج المحلول وحجم الجزيئات تبعًا لتصميم البشورى المستخدم ، وكذا الضغط داخل العبوة . وهذا يتحدد طبقًا لمواصفات الغاز داخل العبوة . وهناك مستحضرات مائية وأخرى مائية/ مذيب ، وكلها تخضع لقوانين عملية ودولية خاصة مع الغاز الحامل . فكثير من الدول أوقفت استخدام مركبات الفلور الأيدروكربونية فى هذا المجال بعد ما ثبت أن زيادتها قد تستنزف طبقات الأوزون فى الجو .

٢ - الطعوم السامة

Poison baits

وهى مستحضرات خاصة بمجهزة لجذب وقتل بعض أنواع الحشرات والقوارض بالقرب أو فى البيئة الطبيعية ، حيث تستخدم كحاجز يعترض طريق الحشرات المهاجرة كالجراد (فى حقول الحبوب) ، بينما توضع مبيدات القوارض حول جذوع الأشجار فى البساتين لمنع مهاجمتها بالفئران . كما تستخدم مضاد الطعوم لمكافحة الخنفساء اليابانية فى الحدائق والبساتين ، وكذلك فى مكافحة ذبابة فاكهة البحر المتوسط . والطعوم السامة ذات صور وتركيبات طبيعية متعددة . ومن أهم مميزاتها فى مكافحة الآفات الزراعية أنها لا تترك مخلفات سامة على النبات المستهدف حمايته .

٣ - تغطية البذور

Seed dressing

حيث يكون المستحضر من النوع الجاف أو السائل ، ولكل منها صور متعددة . ويشترط ألا تؤثر المعاملة على استزراع البذرة أو حيويتها . ومن المطلوب ألا تحدث البذور المعاملة أى حالات تسمم إذا تغذى عليها الإنسان أو الحيوان بعد ذلك . ويجب أن توضع مادة ملونة للتمييز بين البذور المعاملة وغير المعاملة بالمبيدات . وبعض مقطيات البذور بمجهزة على صورة جافة مركزة ، حيث تضاف إلى البذور المراد معاملة فى الصناديق الخاصة بمكينات الزراعة ، وهناك أيضاً المستحضرات التى على صورة المساحيق القابلة للانتشار فى الماء ، حيث تحضر عند التطبيق على صورة عجينة تدهن بها المناطق المراد حمايتها ، كما توجد المركبات القابلة للاستحلاب . ويخضع محتوى المادة الفعالة لنفس القواعد المعمول بها فى المستحضرات الأخرى .

٤ - مستحضرات الكبسولات

Capsulated Formulations

وهى تمثل اتجاهاً جديداً فى عالم المستحضرات ، والغرض منها التحكم فى معدل انفراد المادة السامة فى الوقت المناسب لكى يحقق المبيد الفعل السام . وهى تتكون من كمية صغيرة جداً من المادة الفعالة محاطة بغلاف من مادة مغلقة . وهناك عاملان يؤخذان فى الاعتبار عند اختيار المادة المغلفة .

الأول : يتمثل في الحمول الكيميائي تجاه المادة الفعالة . والثاني : يتمثل في قابلية المادة للذوبان أو التفكك بمعدل معين متحكم فيه عند تعرضها لفعل بعض العوامل البيئية ، مثل : الرطوبة ، أو الكائنات الدقيقة في التربة . ويختلف قطر الكبسولة من المليميكرونات قليلة حتى ٣,٠ سم أو أكبر . ونظرياً يخترق جدار الكبسولة على أقل من ١٪ من المادة الفعالة حتى ١٠٠٪ . ويجب ألا يكون سمك الجدار صغيراً جداً ، بالمقارنة بالقطر . ونسبة جدار الكبسولة تزيد كلما نقص حجم الجزيئات ، كما أن تكلفة المبيد المجهز في صورة كبسولات تختلف تبعاً للتركيز .

ثالثاً : الخواص المحددة لكفاءة المستحضرات

من المؤكد أن تجهيز المستحضرات الخاصة بالمبيدات يتطلب تكنولوجيا متقدمة بما يحدد سلوك المستحضر وكفاءته ونجاحه أو فشله . وصفات المستحضر تتحدد تبعاً لمواصفات مكوناته من المواد الفعالة والإضافية وغيرها . ومن الثابت الآن أن الصفات الطبيعية ذات أهمية تفوق بكثير التركيب الكيميائي للمادة الفعالة ، وكذلك النشاط البيولوجي كما يتضح من المناقشة التالية :

Active ingredients

١ - الصفات الخاصة بالمواد الفعالة

كما سبق القول . فإن المادة الفعالة تمثل الجزء من المستحضر النهائي ذى الفعل البيولوجي . أما بقية مكونات المستحضر ، فالغرض منها جعل المادة الفعالة في صورة قابلة للتداول والتطبيق الميداني . وتحدد الصفات الطبيعية للمواد الفعالة حدود اختيار مكونات المستحضر .. وستناول هذه الصفات بقليل من التفصيل كما يلي :

Physical State

(أ) الحالة الطبيعية

ويقصد بها الحالة الموجود عليها المادة الكيميائية تحت الظروف الحرارية السائدة أثناء التخزين والنقل البحري . وهي تساهم في تحديد طريقة التداول المادة الكيميائية في عمليات تجهيز المستحضرات . وفي الغالب تكون المادة الكيميائية المحضرة بالتخليق على صورة سائلة ، أو بلورات دقيقة ، أو قشور جافة ، أو ما يشبه الكعك الصلب ، أو أقماع صغيرة . وعند تجهيز المستحضرات على صورة مساحيق التعفير أو المساحيق القابلة للبلل يخلط المكونات وطحنها يفضل استخدام المواد الكيميائية على الصورة البلورية الدقيقة أو المسحوق . أما في حالة تجهيز المركبات السائلة ، فيمكن استخدام أى صورة توجد عليها المادة الكيميائية . وعادة تستخدم الحرارة « التسخين » لإذابة المبيد الصلب المراد تجهيزه على الصورة السائلة . وحيث إن رش المبيد على الحبيبات الحاملة يمثل أسرع وأسهل طريق لتجهيز مستحضرات المحبيبات ، فإن المبيد الكيميائي يذاب في البداية في المذيب العضوي المناسب ، كما أن بعض المواد الصلبة ذات درجة الانصهار المنخفضة تسخن لدرجة حرارة أعلى من درجة الانصهار ، وترش على المواد الحاملة تحت ظروف حرارة (في الأنابيب والبشائير)

بما يحقق توزيعاً متجانساً للمحلول .

وبعض المبيدات في الصورة النقية وعلى الحالة العادية تكون شمعية أو نصف صلبة ، ومن ثم تناسبها التعبئة في أوان معدنية رقيقة مقاومة للتسرب ، أو في براميل مغلقة الجدران . وتزال بقايا المبيدات من الأواني المحتوية عليها بغسل جدران الأواني أو تسخينها وسحب المحتويات . وقد تذاب المواد الشمعية أو النصف صلبة في مذيب مناسب ، ثم التسخين .

Melting or Setting point

(ب) درجة الانصهار أو الصلب

المقصود بدرجة الانصهار درجة الحرارة التي عندها تصبح المادة النقية سائلة أما درجة الاستقرار Setting ، فتمثل درجة الحرارة التي عندها تعود المادة السائلة إلى حالتها الصلبة نتيجة لسحب الحرارة من الوسط . وهاتان الدرجتان تحددان الحالة الطبيعية التي يوجد عليها المبيد على درجة حرارة الغرفة . كما أنهما يحددان قابلية المادة للطحن ، فكلما ارتفعت درجة الانصهار زادت القابلية للطحن . والمواد التي لها درجة انصهار أو استقرار من ٦٠ إلى ٩٠ م يمكن طحنها مع إضافة مواد حاملة جافة ، بينما المواد التي تقل درجة انصهارها عن ذلك تطحن بأسلوب خاص ، حتى تتجنب انفراط الحرارة في آلات الطحن ، لذلك يستحسن أن تجهز هذه المواد بعد انصهارها أو بإذابتها في المذيب المناسب .

Boiling point

(ج) درجة الغليان

معظم الكيماويات التي تستعمل كمبيدات ذات درجات غليان مرتفعة نسبياً . وعند تجهيز المستحضرات يجب تجنب وصول درجة الحرارة لما يقرب من درجة الغليان .

Specific gravity or density

(د) الكثافة النوعية

هي مقياس لوزن المادة بالنسبة لوزن حجم مساوٍ من الماء على نفس درجة الحرارة . وتصنع المبيدات السائلة أو المنصهرة في أثناء التجهيز على أساس الوزن ، وذلك بعمل حساب الكثافة النوعية للمادة الفعالة والمذيبات والمواد ذات النشاط السطحي المضافة إليها . ويجب أن يكون معلوماً أنه عند تخضير المستحضرات السائلة لا يضاف حجم المادة الفعالة إلى حجم المذيب ، ولكن بحسب حجم المادة الفعالة على أساس الكثافة الظاهرية للمحلول ، والتي ثبت في بعض الأحوال نقصها بالتخفيف . ولقد أثبتت الدراسات الخاصة بمقدرة المواد الحاملة الصلبة على الامتصاص أن أقصى كمية من السائل يمكن أن تمسك بأي مادة صلبة جافة تتأثر بحجم السائل أكثر من وزنه .

Viscosity

(هـ) اللزوجة

من أهم الخصائص التي تحدد وتؤثر على جميع خطوات التداول ، ولو أن اللزوجة ترتبط بالمنتجات السائلة ، إلا أنها تعبر صفة مميزة للكيماويات الصلبة والمنصهرة وكلما زادت لزوجة المادة احتاجت إلى قوى أكبر لنقلها من عبواتها الكبيرة أثناء التجهيز . ويحتاج ضخ المواد الشديدة اللزوجة

طرقاً معينة خاصة في المناطق الباردة . وفي حالة تحضير المساحيق أو المحببات يفضل استخدام مواد ذات لزوجة منخفضة لتحقيق توزيع متجانس عند رشها على هذه السطوح . ويمكن تقليل اللزوجة أثناء التجهيز عن طريق التسخين المناسب ، أو إضافة مذيب قابل للخلط مع المادة الفعالة . وفي حالة المواد القابلة للاستحلاب المركزة تزداد اللزوجة كلما زاد تركيز المادة الفعالة . وبوجه عام .. كلما قلت لزوجة المركز القابل للاستحلاب تحسنت درجة انتشاره في الماء .

Solubility

(و) الذوبان

صفة أساسية في المادة الكيماوية يحددها التركيب والوزن الجزيئي . ويعبر على أساس جرام مادة فعالة/ ١٠٠ مليلتر محلول . وقد يعبر عنها جرام مادة فعالة أو المادة النقية لكل وحدة حجم أو وزن من المذيب ، ولكن التطبيق العملي لهذه الوحدات يتطلب إدخال الكثافة النوعية والظاهرية في الحساب . والذوبان ذو أهمية اقتصادية كبيرة ، حيث يفضل أن تكون المادة الكيماوية الفعالة في المبيدات ذات درجة عالية جداً من الذوبان حتى يمكن تجهيز تركيزات مرتفعة في مذيبيات رخيصة مثل الكيروسين . وإذا كان الذوبان منخفضاً تستخدم مذيبيات مرتفعة الثمن ، تجهز مستحضرات بها نسبة منخفضة من المادة الفعالة ، وفي هذه الحالة يفضل تجهيز صور أخرى مثل المساحيق القابلة للبلل والانتشار في الماء .

Stability

(ز) الثبات

هو قابلية المادة لمقاومة عوامل الهدم التي تتعرض لها أثناء التخزين أو التجهيز ، أو بعد المعاملة الحقلية تحت الظروف البيئية المختلفة . والمقصود بها ثبات جزيء المادة الكيماوية تحت أصعب الظروف ، وليس على درجات الحرارة المنخفضة ، أو ثبات مخلفاته بعد التطبيق . ولا يمكن قبول مبدأ التحلل أو الانهيار التلقائي للمبيد خلال التخزين . وإذا لم يكن هناك مفر لحدوث الانهيار تجب إضافة مادة مثبتة Stabilizer للمبيد النقي لتأخير حدوث الانهيار الذي يتسبب في الغالب عن وجود شوائب ، خاصة المواد المعدنية ، أو ارتفاع درجة الحرارة . وكما هو معلوم فإنه خلال عمليات تجهيز المستحضرات يكون التسخين ضرورياً لإذابة المادة الفعالة ، أو لتقليل اللزوجة ، لذلك تجب دراسة أثر الحرارة على ثبات المادة الكيماوية . كما يجب دراسة قابلية خلط مكونات المستحضر — ولمدة طويلة — بصرف النظر عن نوع المستحضر نفسه .

بعض مبيدات الآفات تتعرض لدرجات متفاوتة من الانهيار إذا تعرضت للأحماض أو القواعد وهذا يحدث في المستحضرات نتيجة لوجود المواد الحاملة أو المخففة ، وكذلك المواد ذات النشاط السطحي ، لذلك يجب أخذ هذا العامل في الاعتبار عند اختيار المواد الإضافية في تجهيز المستحضرات . وهناك بعض الكيماويات العضوية ذات حساسية عالية للتحلل المائي . وهذه لا يفضل تجهيزها على صورة مستحلبات مركزة أو محاليل مائية ، لأنها لا تحقق ثباتاً معقولاً في الحقل ، ومن ثم تفشل في مكافحة الآفات . كما أن قابلية المركب لمقاومة الانهيار في وجود الضوء

أو الأكسوجين لابد أن تؤخذ في الاعتبار . ويمكن إضافة المواد المانعة للتأكسد ، أو المقاومة للانهيار الضوئي للتغلب — لحد ما — على مشكلة قلة الثبات بعد التطبيق .

بعض الصفات الأخرى ، مثل الطعم واللون ، تلعب دوراً في مجال مستحضرات مبيدات الآفات ، خاصة تلك التي تستخدم في مجال الصحة العامة ومكافحة الآفات المنزلية . وإزالة اللون غير المرغوب يمكن تحقيقه في بعض المستحضرات عن طريق إزالة الشوائب الموجودة في المادة الفعالة ، وخلال عمليات التجهيز . أما إذا كان اللون يتكون خلال عملية تحضير المستحضرات ، فإنه يمكن تفادي ذلك باختيار مواد إضافية لا تتفاعل مع الشوائب الخاصة بالمادة الفعالة . وفي بعض الحالات يمكن التخلص من اللون كلياً أو جزئياً خلال عملية تجهيز المستحضر ومن الأفضل البحث عن مادة عطرية تعمل كقناع وافي بحتوى الرائحة غير المرغوبة .

Powdered carriers and diluents

٢ - المواد الحاملة والمخففة الجافة

معظم المواد الحاملة والمخففة الجافة التي تدخل في مستحضرات المبيدات عبارة عن مواد غير عضوية ذات أصل طبيعي ، مثل : معادن الديانوميت ، والفرميكيوليت ، والآتوبولجيت ، والمونتموريلونيت ، والتلك ، والبروفيليت ، والكأولونيت . وهى تجهز بطرق مختلفة حتى تصبح صالحة لمستحضرات المبيدات ، وتحدد خواصها بالتركيب البللورى والجزئى ومكونات كل منها . ويمكن الإشارة إلى أهم المواصفات الخاصة بها فيما يلى :

Particle size

(أ) حجم الجسيمات

وهى الصفة التى تميز بين المواد الحاملة والمخففة المستخدمة في المساحيق ، وتلك الموجودة على صورة محبات . ومعظم هذه المواد تكون جسيماتها دقيقة لأقل من ٢٠٠ مش . والمواد الجافة تستخدم بوجه عام في تجهيز المساحيق العادية والقابلة للبلل . وكلما صغر حجم الجسيمات كانت المادة مناسبة لتجهيز مستحضرات المساحيق القابلة للبلل ، لأن التعلق في الماء يتناسب عكسياً مع حجم الجسيمات والمسحوق الملامم . ويجب أن تمر ٩٥٪ من المادة الحاملة أو المخففة خلال منخل ٣٢٥ مش (٤٤ ميكرون) .

Sorptivity

(ب) القابلية للامتصاص

وهى المعيار المستخدم للتمييز بين المواد الجافة الحاملة والمخففة . وعندما يراد تجهيز المادة السائلة على صورة مسحوق تعفير أو مسحوق قابل للبلل تستخدم المواد الحاملة الامتصاصية . وإذا كانت المادة الفعالة على صورة مسحوق صلب ، فإن الامتصاص لا يلعب دوراً رئيسياً عند التطبيق . وخاصية الامتصاص تعنى مقدرة المادة الحاملة المسحوقة على تنظيم إضافة السائل بكمية عالية ، لكنها لا تزيد عن النقطة الانتقالية بين الجفاف والتعجن للكتلة الكلية . ولقد وضع أحد المعامل المعيار

« دليل الامتصاص Sorption index » ، وهى تمثل وزن المادة النقية التى يمكن أن يدمصها ١٠٠ جرام من المعدن الحامل المسحوق حتى درجة التعجن . وغالباً تضاف بعض المواد كالمذيبات أو السوائل النشطة للتحلل والمواد ذات النشاط السطحي لتقليل درجة الامتصاص .. ومن الناحية العملية لا يمكن أن تصل كمية السائل المضاف للمادة الحاملة إلى الكمية التى يحددها « الامتصاص » . وإذا حدث ذلك تحصل على مخلوط غير قابل للانسياب . ولقد وجد أن المقدرة على الامتصاص تتناسب عكسياً مع كثافة السائل .

Bulk density

(جم) الكثافة الظاهرية

تتناسب عكسياً مع المقدرة على الامتصاص للمادة الحاملة أو المخففة ، ومن ثم فإن المادة المخففة تكون أثقل من الحاملة . وتقدر بطريقتين : الأولى بدون أى توجيه للجزيئات ، ويطلق عليها Aerated Loose packed bulk density ، وبواسطتها يمكن تحديد أكبر كمية من المادة الحاملة أو المخففة التى تضاف فى جهاز الخلط الجاف ، والطريقة الثانية تم فيها توجيه الجزيئات ، وتسمى Packed bulk density ، ويستفاد منها فى تحديد أكبر وزن من المادة المسحوقة ، ويمكن تعبئتها فى العبوة ذات الحجم المعين . وتختلف النسبة بين القيم للمحصل عليها من الطريقتين السابقتين من مادة لأخرى تبعاً للكثافة النوعية ، وشكل الجزيء ، ونظام توزيع حجوم الجزيئات .

(د) حموضة السطح ، والقابلية للخلط الكيميائي

Surface acidity and chemical Compatibility

تعتبر حموضة السطح من الصفات المميزة للمواد المعدنية الحاملة والمخففة الطبيعية ، وتختلف من مادة لأخرى تبعاً للتركيب الجزيئى والبلورى للمعدن . وهو يعنى توزيع الشحنات الكهربائية توزيعاً منتظماً على سطح المادة الصلبة ، مما يعطى مراكز موجبات الشحنات (+) ، وهى تسمى المراكز الحامضية أو الإلكتروفيلية . وقوة هذه المراكز تختلف تبعاً لتركيب السطح ودرجة الاختلاف فى التركيب المسئولين عن التوزيع غير المنتظم للشحنات .

وتؤثر الحموضة على التفاعلات التى تحدث مع الكيمائيات الأخرى . وتقاس شدة الحموضة باستخدام بعض الصبغات ، مثل « دلائل هاميت » التى تغير اللون عند حموضة معينة ، حيث تكون قواعد متحولة مع المراكز الحامضية ، وتعرف بالـ «PK» وتتلووح قيمتها العديدة من +٧ إلى -٨ ، وهو يعتبر مقياساً لشدة الحموضة ، أو مدى الحاجة للإلكترونات فى المراكز الحامضية . وحموضة السطح ذات أهمية كبيرة جداً فى تحديد درجة ثبات أو انبهار المادة الفعالة فى المستحضر النهائى .

وتختلف الكيمائيات الخاصة بالمبيدات الحشرية اختلافاً كبيراً فى حساسيتها للانبهار نتيجة لنشاط المراكز الحامضية . ومن حسن الطالع أن هذه المراكز الحامضية يمكن إيقاف نشاطها بإضافة بعض المواد العضوية التى تنقسم إلكتروناتها مع المعدن لتكوين رابطة تعاونية أقوى من تلك التى تتكون

بين المبيدات والمركز الحامض نفسه . ولقد ثبت أن المركبات المحتوية على الأكسجين في رابطة الإثير أو مشتقات الأمينات فعالة في هذا الخصوص .

وفي المعادن ذات السطوح النشطة يجب اختيار مدى قابلية خلط المثبطات Deactivators للمواد الفعالة في النظام . وعلى سبيل المثال .. وجد أن اليوريا والهكساميثيلين تترامين مثبطات ممتازة لتجهيز الألدرين والأندرين ، بينما لم تنجح مع الهبتاكلور ، نظراً لحدوث ميكانيكية مختلفة للانهيار ، ولكن أمكن استخدام الداي إيثيلين جليكول والمواد المتعادلة الشبيهة كمثبطات لهذه المواد بدون حدوث انهيار في المادة الفعالة . وفي الغالب يضاف ٦ - ٨٪ من المواد المثبطة ، مما يزيد من تكلفة المستحضرات المحتوية عليها . وعندما تكون كل مواصفات المواد الحاملة والمخففة مناسبة تضاف مادة خاملة ذات حموضة أقل .

ومن المؤكد أن حموضة أو قلوية المواد الحاملة والمخففة تسبب انهيار بعض مبيدات الآفات ، ومن ثم تختار المواد التي لم تؤثر على المادة الفعالة تحت ظروف التخزين القياسية . والمقصود بالحموضة هنا الحموضة العادية ، وليست حموضة السطح ، وتقاس في عجينة المستحضر بتركيز ١٠٪ في الماء . ويجب الحذر من وجود الشوائب المعدنية ، مثل : أكاسيد الحديد في المواد الحاملة والمخففة .

Flowability

(هـ) القابلية للانسياب مع الماء

وهي بالنسبة لمسحوق المادة الحاملة تمثل المعدل الذي يمكن عنده للمادة أن تنسكب أو تتحرك أو تزاوح ، وهذه تتوقف على شكل الجزيء والكثافة ، وبدرجة أقل على حجم الجزيء . وأهمية هذه الخاصية عند تجهيز المستحضرات أنه كلما زادت القابلية للانسياب ، قلت القوى اللازمة لخلط وتشغيل المادة . ومن الناحية التطبيقية تتحسن معدلات الأداء ، ويسهل التحكم في التصرف بزيادة القابلية للانسياب .

Dustability

(و) القابلية للسطير

خاصية مميزة لمساحيق المواد المخففة ، وهي ترتبط بالقابلية للانسياب مع الهواء والانتقال مع تيارات الهواء في مساحة محدودة من مكان المعاملة ، ويمدى ارتباط المسحوق على سطح النبات بعد المعاملة . ولا توجد طريقة دقيقة حتى الآن لتقدير القابلية للتغفير في العمل ، ولكن يمكن تقدير ذلك تحت الظروف الحقلية .

Abrasiveness

(ز) الفآكل

حيث تسبب بعض المواد الحاملة أو المخففة تآكل أوعية التجهيز أو القياس ، أو تحدث اتساعاً لفتحة جهاز التوزيع في آلة التطبيق ، مما يغير من معدل التصرف ، ومن ثم تزيد معدلات حجوم الرش ، وبالتالي عدم دقة التطبيق . ومن أمثلة المواد المحدثه للتآكل : البيروفيليت ، واليوميك ، والسليكا ، والدياتوميت غير المحدثه للتآكل تشمل الكاؤولينيت ، والتلك .

٣ - المواد الحاملة الحبيبة

Granular carriers

هى مواد ذات طبيعة خاصة تكون أساس معظم المبيدات الحبيبة ، فقد تكون ذات أصل معدنى مثل : الأتابلجيت ، والمونتمورولونيت ، أو أصل نباتى ، مثل : قوالب الذرة . والنباتية ذات صفات طبيعية مطلوبة ، فهى أقل فى الوزن ، ولها ميل قليل لتكوين الجسيمات التى تنتثر بالرياح نتيجة للاحتكاك ، بالمقارنة بالمواد الحاملة المعدنية . ولقوالب الذرة مقدرة بسيطة على الامتصاص ، بعكس المواد المعدنية . ومن المواصفات التى تجب مراعاتها عند تجهيز الحبيبات ما يلى :

(أ) حجم الحبيبات

Particle Size

يتراوح للمادة الحاملة فى الحبيبات بين ٤٤٦٠ إلى ١٧٧ ميكرومتر ، ولكن لا تستعمل حبيبات تغطى هذه الحجم فى التطبيق الفعلى ، ولكنها تجهز بحيث تغطى مدى ضيقاً حتى يمكن تحقيق تجانس المنتج ، وتقليل الانفصال لأكبر حد ممكن ، وإمكانية قياس الكمية المطلوبة بدقة ، مع تحقيق توزيع متجانس للجسيمات . ولقد اتفق على أن يعبر عن مدى الحجم بالصورة التالية : ١٥/٨ ، ٣٠/١٦ ، ٣٥/٢٠ ، ٤٠/٢٠ ، ٦٠/٣٠ . ولقد جرى العرف بين موردي المواد الحاملة الحبيبة على أن ٩٠٪ من الحبيبات فى أى صورة من الصور السابقة يجب أن تقع داخل المدى المطلوب .. وعلى سبيل المثال .. فإن المدى ٣٠/١٦ يعنى أن ٩٠٪ من الحبيبات يتراوح حجمها بين ١٦ و ٣٠ مش . أما الـ ١٠٪ الباقية ، فتقع حجمها من ١٦ إلى ٣٠ . والجداول التالى (٤-٢) بين العلاقة بين حجم الحبيبات وعددها فى الجرام الواحد ، ومنه يتضح أن أحسن توزيع فى التطبيق يمكن تحقيقه كلما زادت دقة الحبيبات . وليس هناك أدلة على مدى الاستفادة العملية ، حيث أظهرت الدراسات الحقلية عدم تأثير هذا العامل . ولقد ثبت أن عدد الحبيبات/ حجم مادة محبة يتوقف على حجم الحبيبة ، وتوزيع الحجم ، والكثافة الظاهرية للمادة الحاملة الحبيبة .

جدول (٤ - ٢) : العلاقة بين حجم الحبيبات وعددها فى الجرام .

حجم الحبيبات (مش)	عدد الحبيبات فى الجرام
٣٠/١٦	٢٦٦٨
٣٥/١٨	٥١٣٧
٥٠/٢٥	٢٠٢٨٢
٦٠/٣٠	٢٤٨٠٢

(ب) المقدرة على الامتصاص

Sorptivity

فى المواد الحاملة للمحبيبات لها نفس وظيفة المواد الحاملة للمساحيق الناجمة عن التركيب البلورى

ومساحة السطح المعرض وفي المواد الحاملة المعدنية للمحبيات ، مثل الأنابولجيت ، والمتموروليت ذات المسامية العالية تقترب المقدرة على الامتصاص من تلك الخاصة بمساحيق نفس المواد . وفي محبيات البيروفيليت ، والحجر الجيري ذات المسامية القليلة نسبياً نجد أن القدرة على الامتصاص ترجع إلى النشاط السطحي . فكلما زاد حجم الحبيبات نقصت مساحة السطح . لذلك يشكل الأنابولجيت خلال عملية تجهيز المحبيات بما يحسن من قدرته على الامتصاص ، ثم نحري عملية تكليل للمحبيات التي سبق تشكيلها ، مما يؤثر على محتواها من الرطوبة ، والنشاط ، والصلابة ، وميلها للتكسير في الماء . وتعرف الاصطلاحات التالية طريقة معالجة المواد الحاملة المحبية :

«أ» مادة حاملة غير مشكلة
«ب» مادة مشكلة
«ر» مادة منتظمة التطاير (RVM) غير مكلسة ، سريعة الانهيار في الماء
«ل» مادة قليلة التطاير (LVM) مكلسة تقاوم الانهيار في الماء .

والمواد الحاملة المحبية من أصل نباتي تشمل قوالب الذرة وقشور البكان أو الجوز . وتمثل مقدرة قشور الذرة على الامتصاص محبيات المونتموروليت ، أو الأنابولجيت . وتختلف هذه المقدرة تبعاً للمصدر وعمليات التجهيز . أما مقدرة قشور البكان أو الجوز على الامتصاص ، فهي تعادل أقل من نصف مقدرة محبيات الأنابولجيت .

Bulk density

(جـ) الكثافة الظاهرة

هي العامل المحدد لوزن محبيات المبيدات التي يمكن أن تحمل في قادوس آلة المعاملة . وحيث إن المقدرة على الامتصاص تتناسب عكسياً مع الكثافة الظاهرة ، فإنه يمكن تحميل وزن صغير من المادة ذات الامتصاص العالي ، عما في حالة نفس الحجم من مادة ثقيلة ، ولكنها قليلة الامتصاص . ومن الناحية التطبيقية يفضل استخدام محبيات الأنابولجيت للمعاملة من وجهة نظر الكثافة الظاهرة والامتصاص ، حيث إن عملية خلط الأنابولجيت بالمبيدات السائلة أو محاليلها لا تغير من شكل أو حجم الحبيبات ، لأنه خلال عمليات الخلط (التغليف) يحدث امتصاص للمبيد السائل على الحبيبة ، مما يؤدي إلى زيادة وزنها ، دون أي تغير محسوس في الحجم . ونظراً لأهمية التحكم في معدل خروج المحبيات من أجهزة التطبيق ، كان لابد من التحكم في الكثافة الظاهرة للمنتج النهائي .

Surface acidity

(د) حموضة السطح

الخاصة بالمواد المحبية المعدنية لها نفس المواصفات والتأثيرات التي سبق الكلام عنها مع المواد الحاملة والخففة للمساحيق ، ويجب أن تعامل على هذا الأساس .

Mechanical strength

(هـ) قوة الشد الميكانيكية

تعنى قدرة المادة الحاملة المحبية على مقاومة الاحتكاك عند تعرضها للضغط الميكانيكي خلال

عمليات التجهيزات والتعبئة والنقل . ويؤدي حدوث الاحتكاك إلى نقص في حجم الجزيئات ، وبالتالي تكوين حبيبات دقيقة غير مطلوبة ، لذلك يفضل استخدام عجبات المتصنوعات والأتابلجيت ، لأن لها قوة شد ميكانيكية كافية ، أما المواد ذات الأصل الباقى ، مثل قوالب الذرة ، أو قشور البكان ، أو الجوز ، فتقاوم قوى الاحتكاك .

Water break down

(ر) التحطيم في الماء

من الممكن انفراد المادة الفعالة من المبيدات المحبة عن طريق تحطيم جزيئات المادة الحاملة نتيجة لفعل الماء . ولقد ثبت أن عجبات الأتابولجيت والمونوموروليت تتكسر أو تنتفخ بالماء ، مما يؤدي لانفراد المادة الفعالة ، ولا يحدث ذلك مع البروفيليت أو كربونات الكالسيوم .

Solvents

٤ - المذيبات

نظراً لأن الكيمياء الخاصة بالمبيدات لا تذوب في الماء ، كان من الضروري استخدام بعض المذيبات العضوية لتجهيز المستحضرات السائلة أو المركبات السائلة التي تستعمل في تجهيز المستحضرات الجافة . وتقسّم الأنواع المختلفة من المذيبات تبعاً للمكونات ، ونوع المادة الكيميائية ، والتركيب ، والوظيفة . وفيما يتعلق بمستحضرات المبيدات يستحسن تقسيم المذيبات إلى قطبية Polar وغير قطبية Non-polar .. والأخيرة تقع فيها معظم المبيدات ذات الأهمية الاقتصادية ، مثل : الأيدروكربونات ، والمذيبات البترولية المقطرة . وتشتمل المذيبات القطبية على الكينونات ، والإسترات ، والجليكول ، وإثيرات الجليكول ، والأحماض الأميدية . وتقسّم الأيدروكربونات ومشتقات البترول إلى الأنواع الأليفاتية والعطرية تبعاً للوظيفة والأهمية الاقتصادية . والكيميائي المشتغل في تجهيز المستحضرات قد يعتبر المذيبات القابلة أو غير القابلة للامتزاج بالماء ضمن المذيبات القطبية . وهذا العامل بالإضافة للأهمية الاقتصادية تحدد اختيار المذيب القطبي المناسب في هذا الخصوص .. وفيما يلي أهم المواصفات الخاصة بالمذيبات التي تستخدم في تجهيز مستحضرات المبيدات :

Distillation range and boiling point

(أ) مدى التطير ونقطة الغليان

نمبر عن قابلية المذيب للتطير تحت ظروف التجهيز ، أو التطبيق الميداني للمستحضرات . ونقطة الغليان للمذيبات النقية تمثل درجة الحرارة التي تكون فيها الحالة السائلة في حالة اتزان مع الحالة البخارية للمادة تحت ضغط معين (الضغط الجوي العادي / نقطة الغليان العادية) . وغالباً تستخدم

مخاليط من الأيدروكربونات لكل منها نقطة غليان خاصة بها ، وتقدير مدى الغليان تجري عملية تقطير للمادة وتسجل درجات الحرارة عند نزول أول نقطة في المستقبل وخلال مراحل الفصل كنسبة مئوية للحجم ، حتى يقف حدوث أى تقطيرات أخرى من العينة (تعرف هذه الطريقة بطريقة تقطير إنجلر Engler) . ومن أكثر المذيبات الأيدروكربونية استعمالاً في مستحضرات المبيدات أنواع الزيولين التي تنقطر على درجة حرارة تتراوح من ١٣٣ — ١٦٥ م ، أما المذيبات العطرية من النافثا الثقيلة ، فتقطر في مدى من ١١٧ م حتى ٢٨٧ م . وتستعمل المذيبات الأيدروكربونية الأليفاتية بكميات كبيرة جداً ، ومعظمها من أنواع الكيروسين ، وتنقطر في مدى حرارى من ١٩٠ م حتى ٤٧٥ م .

والمذيبات القطبية عادة تكون ذات درجة نقاوة عالية نسبياً ، بالمقارنة بالمذيبات الأيدروكربونية ومن النادر أن يزيد مدى التقطير عن ١٢ م . ويفضل اختيار المذيبات ذات درجات الغليان الأعلى من ٩٤ م حتى ٩٩ م . وفي بعض الحالات الخاصة التي يخشى من ظاهرتى الدوبان والضرر على النبات يمكن استخدام مذيبات ذات نقط غليان منخفضة ، مع اتخاذ الاحتياطات المناسبة والحذر الشديد .

Specific gravityt (density)

(ب) الكثافة النوعية

عبارة عن وزن حجم معين من المذيب بالنسبة لوزن نفس الحجم من الماء على درجة حرارة قياسية . ويعبر عن الكثافة بوحدات حجم/ مليلتر . وإذا أخذت درجة الحرارة في الاعتبار ، تصبح قيم الكثافة مطلقة . وتعتبر المذيبات الأليفاتية كالكيروسين أقل المذيبات الأيدروكربونية كثافة ، حيث تتراوح بين ٠,٧٦ إلى ٠,٧٩ ، ولأنواع الزيولين كثافة متوسطة من ٠,٨٥ حتى ٠,٨٨ ، بينما كثافة النافثا العطرية الثقيلة تتراوح من ٩٢,٩ حتى ٩٥,٩ .

Kauri - butanol value

(ج) كورى — يوتانول

يطلق أحياناً (رقم KB) ، وهو يعبر عن مقدرة الإذابة للمذيب . وهو رقم نسبي مقارن بالتولوين (١٠٥) . وفي معظم الأيدروكربونات العطرية المستخدمة في مستحضرات المبيدات يكون الـ KB قريباً من النسبة المئوية الحجمية للعطريات الموجودة في المذيب .

Aromatic content

(د) المحتويات العطرية

تقدر لنمذيب الأيدروكربونى الذى يستعمل في مستحضرات المبيدات ، وتقاس على أساس

النسبة المئوية للحجم . وكقاعدة عامة .. تزداد مقدرة الإذابة للمذيب بزيادة محتواه العطري ، وبالطبع يزداد الثمن . وتتراوح هذه المحتويات بين ٨٥ إلى ٩٥ ٪ في المذيبات التابعة لمجموعة الزيولس والنافثا العطرية الثقيلة . وغالباً تزود نشرات المذيبات بقائمة المواصفات لكل تحضيرة . وينص على أن المحتوى العطري حول النسبة ٩٥ ٪ . وعندما تكون المستحلبات أو الزيوت المركزة ذات ذوبان محدود نسبياً على درجات الحرارة المنخفضة ، فإن الكيمياء المشتغل بالمستحضرات يجب أن يجري اختبار الثبات البارد مستخدماً عينات من المذيبات ذات قيم K_B مختلفة ، وذات مكونات عطرية قريبة بقدر الإمكان من الحد الأدنى لمواصفات المذيب الخاص .

Flash point

(هـ) نقطة الوميض

لأى مذيب تعبر عن مدى الاشتعال ، وهى درجة الحرارة التى يشتعل عندها المذيب تحت ظروف محكمة في جهاز قياسى . وعند اختيار المذيب في تجهيز المستحضرات الخاصة بالمبيدات يجب أن يختار المذيب الذى يتميز بدرجة وميض عالية ، بالإضافة إلى المواصفات الأخرى المناسبة . وفي المستحضرات السائلة تكون أقل درجة وميض للمذيب ٢٧ ° م . وأى سائل تقل درجة وميضه عن ذلك يجب أن يعبأ في عبوات عليها علامة تحذير باللون الأحمر تدل على قابلية المحتوى للانفجار ، وإذا كان هذا السائل مذيئاً عضوياً ، فيجب أن تتخذ احتياطات أكثر لتفادى حدوث الحريق خلال التجهيز أو الشحن .

Solvency

(و) الإذابة

عبارة عن مقدرة المذيب على إذابة مادة معينة أو مجموعة من المواد تحت ظروف محددة . وتزداد مقدرة المذيبات المستخدمة في مستحضرات المبيدات بالترتيب التالى : المذيبات الأليفاتية ، ثم العطرية حتى القطبية . وتختلف حدود الإذابة المناسبة اختلافاً كبيراً بين مجموعات المبيدات المختلفة ، وحتى داخل المجموعة الواحدة كما في حالة المبيدات الكلورينية الحلقية ، فالكبروسين العادى — هو من أضعف المذيبات — قادر على إذابة أوزان دقيقة من الكلوردين النقى ، بينما الأندرين يذوب بدرجة محدودة في العطريات ، ومن النادر أن يجهز بتركيزات أعلى من ٢٠ ٪ بالوزن أو ١٩,٢ جم/ ١٠٠ مليلتر . وقد يعبر عن الذوبان بوحدات مثل وزن المذاب بالجرام/ ١٠٠ جم مذيب ، أو بالنسبة المئوية لوزن المذاب بالجرام/ ١٠٠ جم محلول ، أو وزن المذاب بالجرام/ ١٠٠ مليلتر محلول . واختبارات الإذابة تغطى مدى واسعاً من درجات الحرارة حتى — ١٦ ° م ، وقد تمتد حتى — ٣٩ ° م في اختبار الثبات البارد .

(ز) القابلة للاستراج بالماء

Water miscibility

عند تجهيز المركبات القابلة للاستحلاب يجب اختيار المذيبات غير الذائبة نسبياً في الماء ، مثل الأيدروكربونات الأليفاتية والعطرية . وتبرز مشكلة حقيقية عندما تزداد قطعية المذيبات ، حيث تصبح أكثر ذوباناً في الماء . ولو أن بعض المذيبات ، مثل الهكسان الحلقي ، أو الأيزوفورون قليلة الذوبان في الماء ، إلا أنها تستخدم بفاعلية خاصة عندما تخلط مع الأيدروكربونات العطرية . والمذيبات التي لها قطعية عالية ، مثل : الجليكول ، والأميدات تستخدم عادة مخلوطة مع المذيبات الأيدروكربونية .

(حـ) اللزوجة

Viscosity

ذات تأثير ثانوي على نوعية وصفات المركبات القابلة للاستحلاب ، وكلما زادت لزوجة المذيب المستخدم في المركبات القابلة للاستحلاب ، ينقص معدل التبلور ، وذلك عندما تنخفض درجة حرارة المركز لأقل من نقطة تشبع المحلول . لذلك يجب توخي الحذر عند إجراء اختبارات التبات الباردة خلال أقصر مدة ممكنة تجنباً لتقدير الذوبان عند درجة الحرارة المنخفضة ، لأن حقيقة ما حدث هو تأخير تكوين البلورات في المركز . واللزوجة العالية تعوق التنظيم الجزئي والبلوري وتغذية المحلول بقليل من البلورات Seeding قد يساعد أحياناً على زيادة معدل التبلور نتيجة لإتاحة وجود سطح تتكون عليه البلورات من المحاليل الزائدة التشبع . ويتناسب انتشار المركبات القابلة للاستحلاب في الماء عكسياً مع اللزوجة ، لذلك فإن المركز غير اللزج يفضل تجهيزه مع مذيب ذي لزوجة منخفضة بقدر الإمكان ، مع محاولة تحقيق المواصفات المطلوبة الخاصة بالذوبان .

ومن الضروري إجراء تجارب السمية على الثدييات والنبات باستخدام مستحضرات المبيدات ، لأن المذيبات تلعب دوراً في هذا الخصوص ، حيث تسرع أو تؤخر من نفاذية المبيدات خلال الجلد ، وبالتالي التأثير على الأعين وغيرها . لذلك يجب أن تشتمل بطاقات الأمان الخاصة بالمبيدات على تأثير كل مكونات المستحضر . ولقد ثبت أن المذيبات الأيدروكربونية أكثر سمية على النباتات من الأنواع الأخرى ، كما وجد أن الأيدروكربونات ذات درجة الغليان العالية أكثر سمية على النباتات .

(ط) اللون

Colour

لا يمثل اللون أى أهمية إذا كان مستحضر المبيد يستخدم في الزراعة ، أما في مستحضرات المبيدات المنزلية ، فإن المذيب الملون يتلف الحوائط والأثاث ، لذلك يجب استخدام مذيبات عديمة

اللون أو ذات لون خفيف جدًا ، كما في حالة الكيروسين عديم اللون والرائحة كأساس للمبيدات الزيتية .

Odour

(د) الرائحة

رائحة المذيب بالنسبة لمستحضرات المبيدات الزراعية ليست ذات أهمية كبيرة ، كما أن معظم المذيبات الألدروكربونية لها رائحة مميزة . والتغيرات التي تحدث في رائحة المذيب قد ترجع إلى تغير التركيب ، مما يستدعى إجراء اختبار سريع للتأكد من تأثيرها على النباتات ، وكذلك على مقدرة الإذابة للمبيدات . أما بالنسبة لمستحضرات مبيدات الآفات المنزلية يجب أن يتفادى وجود رائحة يقدر الإمكان ، لذا تستخدم المذيبات الأليفاتية لأنها عديمة الرائحة ، كما تضاف بعض المواد العطرية التي تعطي رائحة مرغوبة للمستهلك .

Surfactants

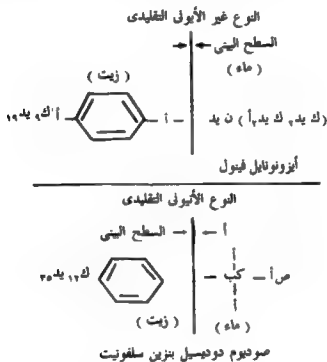
٥ - المواد ذات النشاط السطحي

المواد ذات النشاط السطحي تقلل الجذب البيني السطحي بين السوائل غير الممتزجة أو بين سطوح السوائل والمواد الصلبة . وهناك عدة تقسيمات لوظيفة هذه المواد تعتمد أساساً على صفات المادة نفسها . ففي حالة مستحضرات المبيدات تتمثل هذه الصفات في القابلية للبلل ، والانتشار في حالة المساحيق القابلة للبلل ، بينما تتمثل في المقدرة على الاستحلاب في حالة المركبات القابلة للاستحلاب . وتستخدم هذه المواد لترتيب النظم المحتوية على وسطين غير مختزجين . لذلك يجب أن يشتمل التركيب الجزئى لهذه المواد على جزء يتجه نحو الوسط الأول ، بينما يتجه الجزء الآخر نحو الوسط الثانى ، بمعنى أنه إذا كان النظام يشتمل على زيت وماء ، فإن الجزء الأول من الجزيء يتجه نحو الماء ، والثانى يتجه نحو الزيت . وستتناول فيما يلى أهم مواصفات المواد ذات النشاط السطحي :

(أ) الطبيعة الكيميائية للمواد ذات النشاط السطحي

قد تكون أيونية ، أو غير أيونية ، أو كاتيونية . وفي المستحضرات الزراعية للمبيدات تلعب المواد الأنيونية وغير الأيونية الدور الرئيسى . وشكل (٤-١) يوضح كيفية عمل نوعين من المواد ذات النشاط السطحي .. وبارغم من الكفاءة النظرية للكاتيونات ، إلا أنها لم تستخدم على النطاق العملى . ومن أحدث المجموعات تلك التي تشتمل على المواد الأمفوتيرية التي تجمع بين صفات المواد الأنيونية والكاتيونية . وتتوقف تأدية وظيفة كل نوع على درجة حموضة المستحلب الكلى . والمواد المستحلبة غير الأيونية تقبل الخلط مع غيرها من المواد المستحلبة الأنيونية والكاتيونية ، والتي لا تقبل الخلط مع بعضها . أما المواد المبللة المستخدمة في المساحيق القابلة للبلل عادة تكون ذات طبيعة

أنيونية ، ومعظمها يتكون من أملاح الصوديوم للألكيل بنزين سلفونات . وتعمل المواد الناشرة والمبللة التي تدخل في المساحيق القابلة للبلل عن طريق توزيع الشحنات الكهربية لجميع الجزيئات بنفس الدرجة . والتأثير في هذه الحالة يرجع إلى تنافر الجزيئات بعضها البعض ، ومن ثم تقاوم التكتل أو التجمع . ومعظم هذه المواد من نوع سلفونات اللجنين مع كاتيونات الصوديوم ، أو الكالسيوم ، أو سلفونات الصوديوم ، أو الكالسيوم للفينولات الضخمة . وغالباً ما تكون هذه المواد الناشرة على صورة جافة أو مساحيق صلبة ، مما يسهل اندماجها مع المساحيق القابلة للبلل .



شكل (٤ - ١) : كيفية عمل المواد ذات النشاط السطحي .

Solubility and miscibility

(ب) الذوبان والامتزاج

حتى تكون المستحلبات المركزة للمبيدات متجانسة يجب أن تذوب مكوناتها مع بعضها البعض في النظام الكامل تحت ظروف التخزين والاختبار . لذلك كانت أول خطوة في تحضير المستحلبات المركزة هي محاولة إيجاد المذيب المناسب لإذابة المبيد المراد تجهيزه ، ثم تختار المادة المساعدة على الاستحلاب بحيث تعطي أحسن درجة انتشار أو استحلاب ، وبعد ذلك تجري اختبارات التخزين لتحديد ملاءمة المادة المستحلبة للذوبان والاختلاط مع نظام المبيد والمذيب معاً . وعادة يظل النظام السطحي مختلطاً في المستحضر النهائي عندما تستخدم المذيبات العطرية . أما في حالة المذيبات الأليفاتية ، مثل الكيروسين ، وعندما يكون تركيز المادة الفعالة قليل نسبياً (٢٠٪ كلوردين) ، فإن هناك احتمالاً لانفصال النظام المساعد على الاستحلاب من المركز القابل للاستحلاب . ويمكن

تفادى هذا الاتصال إذا استخدمت مواد مساعدة على الاستحلاب تذوب أو تمتزج مع الكروسين ، أو عن طريق استبدال الكروسين بالزيتين أو أى مذيب عطري آخر .

Compatibility

(ج) القابلة للخلط

عند اختيار أى مادة مستحلبة لتجهيز المركز القابل للاستحلاب يجب أن تجري اختبارات للتأكد من عدم حدوث تفاعل كيميائى بين المادة المستحلبة والمادة الفعالة . وعادة ماتكون هذه التفاعلات فى اتجاه هدم المستحضر نتيجة لفقد فعل المبيد ، وربما فقد الاستحلاب فى النظام النهائى . لذلك يجب الحذر عند استخدام المستحلبات المحتوية على أملاح الأمين الأنيونية التى تتفاعل مع المبيدات الكلورينية ، أو إسترات الفوسفات الفعالة . وعلامة حدوث هذه التفاعلات هو التغير السريع فى لون النظام فى اتجاه السواد .

Stability

(د) الثبات

من المعروف أن المواد المستحلبة الأنيونية وغير الأنيونية الإستيرية المستخدمة فى مستحضرات المبيدات ثابتة تحت ظروف التطبيق العملى . ومن جهة أخرى .. فإن المواد ذات النشاط السطحي غير الأنيونية الإستيرية تتحلل على المدى الطويل ، أو تحت ظروف اختبار التخزين . ولقد ثبت أن كلوريد الأيدروجين الحر الذى ينطلق من عملية الانهيار فى المبيدات الكلورينية قد يسبب التحلل المائى لرابطة الإستير . كما اتضح أن المواد ذات النشاط السطحي الكاتيونية المستخدمة فى المستحضرات الخاصة بالمبيدات ثابتة تحت ظروف التطبيق العملى .

Physical state

(هـ) الحالة الطبيعية

معظم المواد المستحلبة فى تجهيزات المبيدات غالباً تكون على صورة صلبة أو سائلة ، ولا يعرف حتى الآن وجود مواد مستحلبة متطايرة تستخدم للمركبات القابلة للاستحلاب ، والتى تناسبها المستحلبات السائلة . أما فى المساحيق القابلة للبلل ، فيفضل المواد المبللة والناشرة الصلبة أو الجافة . ويفضل أن يكون حجم الجزيئات أقل من ١٠٠ مش ، حتى يتحقق تجانس مع الخلط . وقد يحدث تبلور جزئى لبعض المستحلبات السائلة فى مستحضرات المبيدات إذا خزنت لمدة طويلة . وإذا حدث ذلك فى البراميل أو العبوات المحتوية على المبيد ينصح بتسخين البراميل وخلط المحتويات جيداً برج البراميل أو درجتها قبل تفرغها . ولتفادى حدوث التبلور الطبيعى يمكن إضافة بعض المذيبات بكمية صغيرة لضمان تجانس المنتج النهائى .

Paired emulsifiers

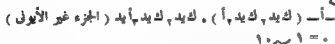
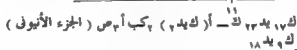
(و) المواد المساعدة للاستحلاب مزدوجة الفعل

نظراً لوجود عدد كبير من التركيبات الجزيئية والمكونات فى المبيدات وجدت اختلافات كبيرة فى

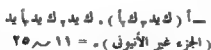
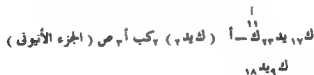
القابلة للاستحلاب . وما زاد الأمر تعقيداً وصعب الحصول على المادة المستحلبة المناسبة اختلاطه الدوبان في المذيبات المختلفة ، وكذلك ضرورة أن يتساوى ويتجانس التركيز النهائي لمستحلب الميب في الماء ذي درجات العسر المختلفة ، علاوة على أن درجة حرارة ماء التخفيف قد تؤثر على الاستحلاب .

وزيادة عدد مستحضرات المبيدات والمنتجات النهائية المطلوبة في مجال مكافحة الآفات تظهر مدى صعوبة توفير المواد المساعدة على الاستحلاب المناسبة وبالعدد المناسب . وللتغلب على هذه المشكلة طوّر المشتغلون في هذا المجال المستحلبات المزوجة التركيب والفعل ، حيث يتكون المستحلب من مركبين ، كلاهما يحتوى على مخلوط من جزئين : أحدهما أنيوني ، والآخر أيوني ، ولكن بدرجات مختلفة من حيث الحب أو الكراهية للماء والدهون (مثال ذلك : أن يكون أحد المركبات مناسباً للخلط مع المبيدات المحبة للدهون Lipophilic ، بينما الآخر مناسباً للمبيدات المحبة للماء Hydrophilic ومنهياتها) . وهذا النظام يمكن استخدامه مع ٩٠ — ٩٥٪ من مستحضرات المبيدات عن طريق تعديل وتغيير النسبة بين المكونين في المخلوط المستحلب .. وفيما يلي مثالان لازدواج المواد المستحلبة . ونظراً لاختلاف مواصفات المذيب من تحضيرية لأخرى ، وكذلك الحال بالنسبة للمادة الكيميائية الفعالة كمبيد ، كان من الضروري ضبط وتعديل التوازن بين الحب والكراهية للماء ، حتى تضمن تجانس الاستحلاب في المنتج النهائي . والتعديل يتم بإضافة المواد المستحلبة المزوجة . وإذا لم يتحسن التوازن يمكن إضافة مادة مستحلبة أخرى مساعدة غالباً ما تكون مطلوبة في الجانب المحب للماء Hydrophilic وهذا يزيد من كفاءة أزواج المستحلبات شكل (٤-٢) .

* كاره للماء Hydrophobic



* محب للماء Hydrophilic



شكل (٤ - ٢) : كيفية عمل المواد المساعدة للاستحلاب مزوجة الفعل .

٦ - المواد الإضافية

Adjuvants

تضاف هذه المواد إلى مستحضرات المبيدات لتحسين النوعية أو الصفات المرتبطة بالتأثير على الآفة ، وعلى سلوك المبيد في البيئة . وتختلف أنواع المواد الإضافية اختلافاً كبيراً في النوع والتركيب والوظيفة . وستتناول فيما يلي أهم هذه المواد واستخداماتها .

(أ) المواد المساعدة على النفاذ

Penetrant aids

من المعروف أن هناك عاملين مؤكدين يؤثران على الكفاءة البيولوجية لمستحضرات المبيدات هما :-(١) نفاذ المستحضر خلال غشاء الحماية الخارجي ذى الطبيعة الليدية للآفة ، وكذلك (٢) معدل تفاعل المبيد مع مكان التأثير الحيوى الهام . وإذا كان تخلل المبيد للغشاء الواقى غير متوائم مع المستحضر يمكن إيسرعه أو إبطاؤه عن طريق إضافة بعض المواد ذات النشاط السطحي غير الأيونية للمستحضر ، تبعاً لصفات السطح لهذه المواد . ويمكن التأكد من دور المادة السطحية في زيادة أو عدم زيادة التخلل عن طريق تجربة مقارنة عندما تضاف لأحد محاليل المبيد مادة كارهة للماء وللمحلول الآخر مادة محبة للماء ، ثم يقارن الفعل البيولوجى مع المحلول الأصيل . ويجب أن يكون تركيز المواد المساعدة للتخلل كافياً في المحلول النهائي (جوالى ٠,٥ ٪ بالوزن) . ولقد أدت إضافة بعض المواد غير الأيونية إلى مضاعفة الفعل البيولوجى .

(ب) المواد المعدلة حموضة السطح أو المبطات

Deactivators

معظم المعادن والمواد غير العضوية المستخدمة كمواد حاملة أو مخففة للمستحضرات الجافة تكون ذات حموضة سطحية ، مما يساعد أو يسرع من انهيار العديد من المبيدات العضوية . ولتفادى هذه المشكلة يجب أن تعادل حموضة السطح عن طريق إضافة المواد المعدلة لحموضة السطح ، والتي عادة ما تكون مركبات عضوية تشارك أو تمنع زوجاً من الإلكترونات للمراكز الحامضية للمادة المساعدة النشطة . وهذه المركبات العضوية قد تكون إثيرات ، أو جليكولات الإثير ، أو كيتونات ، أو إسترات ، أو أحماض أميدية ، أو سلفوكسيدات . وفيما يلى أمثلة للمركبات ذات الإلكترونات :

أ يد ك يد ٧ - أ - ك يد ٧ - ك يد أ يد ك يد ٧ - ك يد
داى إيثيلين جليكول



هكساميثيلين تترامين
HMT

ولقد ثبت أن البوريا تصلح كإداة معدلة للنشاط السطحي للعديد من المعادن المستخدمة في مستحضرات الألدرين ، ولكنها لم تناسب الهبتاكلور ، حيث لم يكن هناك توافق بين النظم هبتاكلور/ بوريا والمراكز الحامضية لمعادن الطين . ولقد ثبت أن HMT مناسب جدًا لمستحضرات الألدرين منفردًا ، أما عند خلط الألدرين بالميثيل باراثيون ، فيفضل استخدام مادة من النوع المتعادل ، مثل الداى إيثيلين جليكول ، كما اتضحت فعالية الأحماض الدهنية في مستحضرات الميثيل باراثيون على الأتابولجيت .

Anti - Caking agents

(جـ) المواد المانعة للتصجن

عندما تجهز مركبات التعفير أو المساحيق القابلة للانتشار في الماء أو المحببات بتركيزات عالية تقارب نقطة التشبع للمواد الحاملة يكون هناك احتمال كبير للتصجن خلال التخزين عندما تتأسك الجسيمات نتيجة لاحتكاكها بعضها البعض حتى تحقق الحد الأدنى من مقاومة التكسير الطبيعي . وإذا حدثت هذه الظاهرة في المستحضرات الجافة للمبيدات السائلة يكون سببها أن الطبقة السطحية الرقيقة للسائل كونت روابط لاصقة . والتعجن شائع الحدوث في المستحضرات الجافة الخاصة بالمبيدات الصلبة التي تجهز بتغليف محلول أو منصهر المبيد بعد التبريد وحدث التبلور بين سطوح الجسيمات .

وتؤدي إضافة المواد المانعة للتصجن إلى منع تكوين الروابط اللاصقة أو الطبيعية بين الجسيمات . ومن أكثر المواد شيوعًا في مستحضرات المبيدات الجافة : الطين الدياتومي ، والسليكا المصنعة الدقيقة ، والسليكات ، كما يصلح الأتابولجيت لهذا الغرض . ويشترط في أى مادة مانعة للتصجن أن تكون كثافتها الظاهرية منخفضة ، ومقدرتها على الامتصاص عالية ، لذلك تفضل المواد ذات حجم جزئيات دقيق ، ومساحة سطح كبيرة ، كما يشترط في هذه المواد ألا تذوب في أى من الأوساط العضوية أو السائلة في المستحضر . وتسبب تغيرات الحرارة تعجن المستحضر الجاف إذا كان محتويًا على مواد تذوب في الماء ، بالإضافة إلى وجود كمية كبيرة من الماء (حوالى ١٪ أو أكثر) ، حيث إن الرطوبة الموجودة تذيب المواد الفعالة القابلة للذوبان في الماء . وحدث تبخير للماء بعد ذلك يترك هذه المواد الذائبة كما هي ، ويفيد في هذه الحالة استخدام المواد الماصة للماء ، أو تغليف الجسيمات بمواد أقل هيجروسكوبية .

Dry lubricants

(د) الشحوم الجافة

تحسن من معدل انسياب المستحضر ، وتشابه في هذه الوظيفة مع المواد المانعة للتصجن . وتفيد هذه المواد في المعاملة الجافة للبذور ، حيث إن استخدام المستحضر لا يتداخل مع أسلوب الزراعة أو معدل خروج البذور من آلة الزراعة . ومن أحسن الشحوم الجافة في مستحضرات المبيدات مسحوق الجرافيت ، وبودرة التلك ، وبعض إسترات المعادن .

(هـ) الغرويات الحافظة

Protective colloids

تستخدم في المستحضرات السائلة والمحاليل المائية للمساحيق الجافة القابلة للانتشار في الماء ، حيث منع تجمع أو ترسب الجسيمات المنتشرة . وعادة تكون هذه الغرويات ذات وزن جزيئي عالي أو مواد متبلرة تذوب وتنتشر في المعلق الدائم . وميكانيكية عمل هذه المواد يكون إما عن طريق زيادة لزوجة الوسط ، أو بقيامها بمساواة توزيع الشحنات الكهربية لجميع الجسيمات المنتشرة ، وقد تعمل بالطريقتين معاً . ومن أكثر الغرويات شيوعاً البولي فينيل بيروليدون ، وكربوكسي ميثيل سليولوز الصوديوم ، والميثيل سليولوز ، والبيومين الدم ، والكولاجين . والبتونيت القابل للإنتفاخ بالماء يعتبر مثالاً للغرويات غير العضوية ويستخدم بكثرة في الولايات المتحدة الأمريكية .

(و) المواد اللاصقة

Stickers

هي مواد تضاف لمستحضرات المبيدات المركزة ، ومن الشائع إضافتها لخزان محلول الرش قبل التطبيق مباشرة . وهذه المواد تمنع انزلاق محاليل الرش من على أسطح النباتات المعاملة . وبعد تبخر الماء أو المذيب تقوم اللاصقات بتأخير زوال رواسب المبيدات بالمطر أو الرياح . ومن أكثر المواد شيوعاً في مستحضرات المبيدات : الغرويات الحافظة ، والمواد الجيلاتينية ، مثل : ألبومين الدم . ويمكن استخدام البولي إيثيلين بولي سلفيد (PEPS) . ومعظم المواد اللاصقة مجهزة على أساس إضافتها وقت التطبيق ، وليس مع المستحضر المركز .

(ز) المواد المانعة لإثارة مساحيق الفطري

Anti - dusting agents

تقلل من انطلاق حبيبات صغيرة عند التطبيق بالمساحيق القابلة للانتشار بالماء ، وكذلك المحبيات ، وغالباً ما تكون سوائل تكون جسيمات في منتهى الدقة للمواد الجافة يلتصق بعضها ببعض ، مما يجعلها أقل حساسية للانتشار بالرياح أو التعلق في الهواء . وحيث إن معظم المساحيق تحتوي على مواد شديدة السمية لعمال المكافحة ، مثل : الثيوفوسفات ، أو المواد الزئبقية في مستحضرات المبيدات الفطرية التي تستخدم في معاملة التقاوي يجب أن تضاف إليها مواد سائلة تذوب في الماء ، مثل الجلسرين ، لتقليل القابلية للتغفير . ويجب ألا تؤثر هذه المواد على فاعلية المبيد المضافة إليه .

من المعروف أن محبيات المبيدات المعبأة في أوعية متعددة الأغلفة تتعرض خلال التداول وأثناء الشحن إلى التكسير الميكانيكي ، مما يؤدي إلى تكوين جسيمات دقيقة نتيجة لتصادم الجسيمات مع بعضها البعض . وهذه الجسيمات الدقيقة غير مرغوبة ، لأنها تحمل بالرياح ، وتنقل من مكان المعاملة للحقول المجاورة ، مما يسبب ضرراً للمحاصيل القائمة ، خاصة إذا كان المستحضر خاصاً أكثر بأحد مبيدات الحشائش ، أو كانت مخلفاته ذات أثر باق طويل في حالة المبيدات الحشرية . ومن

أكثر الواد شيوعًا : الجلسرين ، أو زيوت الديزل ، أو زيوت الموتورات .

Anti - Foaming agents

(ح) المواد المانعة للرغاوى

عبارة عن مواد ذات نشاط سطحي تقلل من قابلية تكوين الرغاوى لغيرها من المواد النشطة سطحياً ، والمستخدم كمواد مساعدة للاستحلاب ، أو مواد مبللة ، وذلك عند تخفيف المستحضر بالماء . وتكوين الرغاوى في خزان الرش غير مرغوب ، خاصة التي تقلب المحلول عن طريق الدوران ، حيث تؤثر الرغاوى على الضغط عند البشابر ، ومن ثم يتأثر معدل التصرف والفاعلية . وللتغلب على هذه المشكلة تضاف المواد المانعة لتكوين الرغاوى إلى المستحضر المركز ، أو في خزان حلول الرش . ومن أمثلة هذه المواد : السليكون السائل ، أو الكحولات الأليفاتية المحتوية على ٨ — ١٠ ذرات كربون .

الفصل الخامس

طرق استخدام مييدات الآفات كعامل
محدد لنجاح مكافحة الكيميائية

أولاً : مقدمة

ثانياً : طرق استخدام المييدات

الفصل الخامس

طرق استخدام مبيدات الآفات كعالم محدد لنجاح مكافحة الكيمائية

أولاً : مقدمة

لقد ثبت من الدراسة الموحدة التي ذكرت في هذا المؤلف، أن مبيدات الآفات الكيمائية تمثل أهم وسيلة لمكافحة الآفات الزراعية ، أو التي لها علاقة بصحة الإنسان وحيواناته المستأنسة ، كما تؤكد لدينا مدى أهمية وقيمة هذه الوسيلة التي تم التوصل إليها بعد جهد وعناء امتد لسنوات عديدة ، علاوة على التكلفة الباهظة لجميع مراحل الكشف عن أى مبيد جديد ، والتجارب الخاصة بتقييم التأثيرات المختلفة على الآفات وعوائلها ، وما يحيط بهما من مكونات البيئة . ولقد ذكرنا أنه لتحقيق مكافحة ناجحة ضد أية آفة لابد من اختيار المبيد المناسب لكي يستخدم ضد الآفة المناسبة في التوقيت المناسب بالطرق المناسبة ، علاوة على ضرورة أن تكون عملية المكافحة بكل مقوماتها ذات تكلفة اقتصادية . ومن هذا المنطلق يعتقد المؤلفان أن القائمين على عمليات مكافحة الآفات مسئولون مسؤولة كاملة عن نجاح أو فشل الوسيلة الكيمائية المتاحة ضمن برامج المكافحة ، لذلك .. برزت أمامنا ضرورة تناول موضوع طرق استخدام المبيدات كأهم العوامل المحددة لنجاح مكافحة الآفات المستهدفة بدرجة تفوق الدور الذي يلعبه نوع المبيد وغيره من العوامل الأخرى .

وبدون أى تجاوز لحدود المعرفة في هذا العلم يمكن القول أن المشكلة الرئيسية في مجال مكافحة الآفات بالمبيدات تتمثل في سوء التطبيق الميداني ، وعدم وصول المبيد للآفة بالتركيز المطلوب ، وكذلك عدم إجراء عمليات المكافحة في التوقيت المناسب ، مما يخلق العديد من الصعوبات في سبيل تحقيق الهدف المنشود ، بالرغم من استخدام أحدث المبيدات وأشدّها فاعلية . والمقصود بطريقة استخدام المبيد «Method of application» هو أسلوب توصيل المبيد بالتركيز المناسب المطلوب إلى الآفة مباشرة أو العائل الموجودة عليه ، بحيث يكون توزيع جزيئات المبيد متجانساً ، لأن زيادة كمية المبيد عن الحد الموصى به تؤدي إلى تأثيرات جانبية ضارة ، علاوة على تجاوز التكلفة الاقتصادية لعملية المكافحة . والتوزيع غير المتجانس ، والاستخدام الخاطئ يؤديان إلى الإضرار الشديد بالنبات ، وفشل المكافحة تماماً . وتقع مسؤولية تحديد أنسب الظروف الملائمة لإنجاح عمليات المكافحة إلى البيولوجيين التطبيقيين الذين تعاملوا مع المبيد من البداية ، آخذين في الاعتبار الصفات الطبيعية

للمبيد ، ومواصفات الآلات المتاحة للتطبيق .

وتحدد الجوانب التي تتعلق بالمبيد من ناحية الصفات الطبيعية وعلاقتها بالتطبيق السليم بواسطة القائمين على التجهيز «Formulators» ، حيث ينحصر عملهم في تحويل المادة الفعالة النقية التي يصعب تداولها واستخدامها مباشرة إلى صورة مجهزة قابلة للتداول والتطبيق . والمشتغل بالتجهيز لا يضع في اعتباره العوامل التي يحددها البيولوجيون فقط ، ولكنه يأخذ في الحسبان المشاكل الخاصة بالتعبئة والخلط وضمان عدم تلف المستحضر أثناء النقل أو التخزين ، وحتى يصل للفلاح ، حيث مكان التطبيق . ومن الأمور الهامة أن يتعاون البيولوجيون التطبيقيون والقائمون بتجهيز المبيدات في دراسة قابلية وتوافق المبيد للخلط مع غيره من المبيدات المتاحة من نفس المجموعة أو من مجموعة أخرى (مبيدين حشريين — مبيد حشري + مبيد فطري — مبيد + مادة منظمة للنمو الحشري أو النباتي) ، لأن عدم التوافق في الخلط قد يؤدي إلى كوارث أثناء التطبيق ، أو بعد ذلك بفترة قصيرة ، بما ينعكس على إنتاجية المحصول المعامل بالمخلوط غير المدروس علمياً .

ثانياً : طرق استخدام المبيدات

قد يستخدم المبيد على الهدف الحشري أو الحيواني أو النباتي مباشرة أو بالقرب منه ، مما يعكس ضماناً أكيداً للمكافحة لو أحسن اختيار المادة والطريقة والوقت المناسب ، وهذا ما يعرف بالمعاملة المباشرة «Direct treatment» ومن أهم مميزات هذا الأسلوب تقليل التلوث في البيئة المجاورة لحد كبير . والأمثلة نذكر منها على سبيل المثال ، لا الحصر :

Seed treatment

١ - معاملة القناري

وذلك بهدف حمايتها من مهاجمة الفطريات التي تسكن التربة ، أو الديدان ، أو الحشرات ، وغيرها من الآفات ، أو حماية المجموع الخضري والجذري من الآفات ذات أجزاء الغم الثاقب الماص ، مثل التربس ، والمن ، والعنكبوت الأحمر عن طريق استخدام المبيدات التي تسرى في عصارة النباتات « Systemic » . ومعاملة البذرة بالمبيدات عملية في غاية الخطورة لا يقوم بها إلا البيولوجيون التطبيقيون ذوي الخبرة الكبيرة في هذا الميدان ، حتى لا تؤدي إلى نتيجة عكسية تتمثل في عدم إنبات البذور المعاملة ، أو تقليل النسبة المثوية للإنبات ، مما يستدعي إجراء عمليات الترقيع وإعادة الزراعة التي قد تنجح في بعض الحالات ، وقد لا يمكن إجراؤها في حالات أخرى . وعملية معاملة البذور بالمبيدات يجب أن تعمم في جميع المحاصيل الحقلية والخضرروات ، وتصحب كعمل روتيني ضمن عمليات الزراعة الأساسية بعد أن تقاومت أضرار الآفات التي تسكن التربة . ومن أسهل طرق معاملة البذور طريقة النقع «Soaking» في المحلول المائي للمبيد . وتتفاوت مدة النقع حسب نوع البذرة ومقدرتها على امتصاص المحلول ، ففي حالة حبوب الفول مع مبيد الشراذان يستمر النقع لمدة ٢٤ ساعة ، وتقل المدة في حالة البذور الصغيرة ، وهنا يجب أن يؤخذ نوع المبيد في

الاعتبار . والفصل في تحديد مدة النقع هو نتيجة الاختبارات الأولية التي تجرى على الإنبات . ولقد لوحظ أنه بعد فترة قصيرة من النقع (٤ ساعات) يتركز المبيد في القشرة ، وينعكس هذا الوضع بعد ٢٤ ساعة ، حيث تزداد النسبة في الفلقات ، ومنها تنتقل مباشرة إلى النوات الجديدة . وعندما ثبت أن البذور الصغيرة تمتص كميات قليلة من محلول المبيد ، اتبعت طريقة تغليف البذرة وتغطيتها بالمبيد المحمل على مادة صلبة ، وهو ما يعرف بالـ «Seed Coating» ، حيث لا فرق بين معاملة البذور الكبيرة أو الصغيرة . وفي أغلب الأحوال تتطلب المعاملة السليمة وجود مادة لاصقة ، مثل : الصمغ العربي ، أو الميثيل سليولوز ، كما يجب أن تتم بأسلوب يضمن تجانس توزيع المبيد على سطح البذرة ، وعدم تركيزه في منطقة الجنين ، حتى لا تتأثر حيويته ونقل نسبة الإنبات . وفي هذا السبيل يجب التخلص من الزغب الموجود على بعض بذور محاصيل الألياف ، مثل القطن في عملية تعرف بالـ «Delinting» تعامل فيها البذور بمحضر الكبريتيك المركز لمدة قصيرة جداً مدروسة ومحددة علمياً ، يلها وضع البذور في تيار ماء جاري ، ثم تترك لتجف وتعامل بالمبيد المناسب ، ولا تزرع إلا بعد التأكد من نسبة الإنبات .

ومن العوامل المحددة لنجاح عملية معاملة البذور : درجة حرارة ، ورطوبة التربة . ولقد وجد أن أنسب الظروف في حالة بذور القطن هي حرارة ٧٥ — ٨٠°ف ، ودرجة رطوبة أعلى عن ٣٠٪ من السعة الحقلية ، حيث تعطي إنباتاً جيداً . ولو أنه وجد في بعض المبيدات عدم تأثر كفاءة معاملة البذرة بهذه الظروف ، كما في حالة مبيد الداى سيستون . وتستخدم الطريقة الجافة على نطاق واسع في الهند ، حيث تعامل البذور بالمبيدات الفطرية في أجهزة خاصة لذلك ، منها النوع الدائري «Rotary» ، كما توجد أجهزة خلط البذور بعجينة المبيد بتجانس تام «Slurry treaters» ، وهذه أكفأ من الطريقة الدائرية . ويجب التنويه في هذا المجال إلى المحاولة الناجحة التي قام بها قسم المكنة الزراعية بكلية الزراعة — جامعة عين شمس ، بالتعاون مع قسم وقاية النبات في تصميم ماكينة صغيرة عملية لزراعة بذور القطن المعاملة بالمبيدات ، والتي ساهمت في تقليل كمية البذور المطلوبة لوحدة المساحة ، وتوفير الوقت والتكاليف .

وفي الولايات المتحدة الأمريكية صمم الباحث Kantack عام ١٩٥٥ نظاماً لمعاملة البذرة ، حيث يضاف المبيد إلى مادة بلاستيكية « بولى إيثيلين جليكول » تذوب في الماء بنسبة مدروسة وتغطي بها البذور بعد ذلك ، وبعد الزراعة والرى تتأكل المادة البلاستيكية تدريجياً ، ويصبح المبيد في صورة حرة قابلة للاستصاص بواسطة البذرة وحمايتها ، ثم ينتقل للنموات الجديدة في حالة المبيدات الجهازية . وتظهر أفضلية معاملة البذرة عن معاملة التربة في الأسبوع الأول من المعاملة .

وقد يتبادر إلى الذهن سؤال هام عن إمكانية معاملة بذور البقوليات ، خاصة فول الصويا ، بالمبيدات الفطرية ، دون التأثير على البكتيريا العقدية « الريزوبم » التي تمد النبات باحتياجاته من النيتروجين من خلال الميعة التكافلية بينها وبينه . والتوقع لأول وهلة احتمال أن يضر المبيد هذه

البكتريا ، مما ينعكس على النمو والإنتاجية ، لذلك تناول الباحثون في العديد من دول العالم هذا الموضوع ، وتوصلوا إلى التوصية بإمكانية معاملة البذور أولاً بالمبيد الفطري ، ثم تعامل بالبكتريا العقدية ، وتزرع مباشرة . أما إذا تأخرت الزراعة ، فلن تتكون العقد الجذرية على الإطلاق كما حدث مع المبيد الفطري « السريسان » في البسلة .

Poison baits

٢ - الطعوم السامة

التي تستخدم لقتل الآفات الحشرية ، مثل الجراد ، والحفار ، والديدان القارضة ، وذباب الفاكهة ، والآفات الحيوانية ، كالفران . ويطلق على عملية وضع السموم على هذه الصورة في الأماكن المحدودة التي تهاجمها الآفات أو تعيش عليها الاصطلاح «Baiting» . ويتكون الطعم من المادة السامة الفعالة والمادة الحاملة ، وقد تصاف إليهما بعض المواد الجاذبة ، مثل المولاس . وفي أغلب الأحوال تكون المادة الحاملة ، والتي يطلق عليها الأساس ، جاذبة للآفة ، ويتوقف عليها نجاح الطعم . وقبل استعمال هذه الطريقة لابد من دراسة سلوك الآفة المراد مكافحتها بهذا الأسلوب بما يحقق الهدف . وما نشاهده الآن من فشل بعض الطعوم السامة في مكافحة الفران يرجع بالدرجة الأولى لهذا الأسلوب ، وليس لأسباب تتعلق بالمبيدات نفسها . ويمكن تجاوزاً أن يندرج تحت هذا الأسلوب المواد التي تجذب الذباب المنزل ، والتي تخلط بالسموم المناسبة ، والتي توزع خارج المساكن المأهولة بالسكان وفي أماكن تجمع الذباب .

واستخدام هذا الأسلوب يتطلب عملية نوعية واسعة للسكان ، لأن السموم التي تدخل في تركيب الطعوم تكون سامة للإنسان والحيوان . ولقد حدثت حالات تسمم خطيرة للحيوانات التي تغذت على الطعوم السامة للفران .

٣ - معاملة أعمدة التليفونات الخشبية وألواح الخشب الحبيبي

وغيره ، وبعض الأنسجة الصوفية ، وأساسات المباني الخشبية في المناطق التي تنتشر فيها حشرات النمل الأبيض ، وكلها معاملات موضعية بهدف تجنب الإصابة على المدى البعيد ، مما يستدعي استخدام مبيدات تمتاز ببنائها الشديد ضد عوامل التحلل والانهيار ، مثل تلك التابعة لمجموعة الكلور الحلقية ، أو البيرثرينات المصنعة الحديثة . وتفيد هذه الطريقة كذلك في الوقاية ضد الفطريات . ويجب أن يذكر في جميع الحالات السابقة أن هذه المواد عوملت بالمبيدات السامة ، مما يتطلب احتياطات خاصة لتداولها ، حتى لا تحدث آثار جانبية سيئة على الإنسان والحيوان .

وكلما زادت القيود المفروضة على استخدام المبيدات التي تحددها الحكومات بهدف تجنب أو تقليل الآثار الجانبية السيئة ، زادت أهمية التطبيق والتوزيع الموضعي « Localized » للسموم بعيداً عن تناول الإنسان والحيوان ، وهذا يستدعي معرفة ومهارة خاصة .

Bark application

٤ - معاملة القلب في الأشجار

وتغتاز هذه الطريقة بقلة احتمالات الضرر على القائمين بالعملية ، علاوة على العمل المتخصص

العالي ، مما يعرض التكاليف المرتفعة للمعاملة ، وتستخدم في أشجار الفواكه المتساقطة ، والمواالح والككاو ، ونباتات الزينة . ومن الشائع معاملة القلف ببعض المبيدات الفطرية ، كالكليريت المخلوط بالجير ، أو ببعض المبيدات الحشرية الجهازية لمكافحة الحشرات ذات أجزاء القم الماص ، مثل : البق الدقيقى ، والعتكوت الأحر . وهذه الطريقة أكثر فعالية من معاملة التربة . وفى حالة المبيدات التى تمتاز بدرحة عالية من التطاير يفضل تغطيتها . أما غير المتطايرة ، فتعامل بدهان جذوع الأشجار بالفرشاة ، وهذه يمكن تطبيقها فى البساتين المحتوية على عدد قليل من الأشجار . أما فى الأعداد الكبيرة ، فتستخدم طرق آلية للمعاملة .

Trunk implantation

٥ - عملية الغرس فى الجذع

لتقليل فقد الذى يحدث عند المعاملة بالطريقة السابقة وفى حالة المبيدات الجهازية الفطرية أو الحشرية تعامل جذوع الأشجار نفسها من الداخل ، حيث يعمل نفق فى القلف ، ويوضع فيه المبيد بتركيز معين ، ويطلق عليها عملية الغرس فى الجذع «trunk implantation» وتم تحت ظروف أشبه بانتعيق عند إجراء العمليات الجراحية ، حتى لا يحدث تلوث غير مرغوب يضر بالأشجار المعاملة ، حيث يدهن القلف فى البداية وقبل القطع بالمادة المطهرة ، ثم يجرى القطع لعمق ٣,٥ سم بآلة حادة معينة ، وبزوايا ٤٥° عن المحور الأساسى للشجرة . وبعد وضع المبيد الجهازى يغلن القطع ويغشى بغطاء خشبى أو معدنى رقيق يثبت محيطه بخشن ، يدهن بعد ذلك بطبقة من الشمع الباقى . ولقد ثبت من الدراسات فى هذا الموضوع حدوث بعض الأضرار المؤقتة على الأشجار المعاملة ، ولكن عمر الشجرة لم يتأثر ، كاثبتت ضرورة عمل ٤-٥ ثقب أو شقوق تعامل بالمبيد فى كل شجرة ، حتى يمكن تحقيق مكافحة فعالة . وقد تأكد حدوث نقص كبير فى تعداد الآفات فى الفروع التى عوملت بالمبيد ، بالمقارنة مع غيرها ، كما ثبت حدوث انتقال المبيد الجهازى فى الاتجاه العلوى من مكان المعاملة ، بينما لم يحدث العكس . وهذه الطريقة تحتاج لعدد كبير من العمال ، مما يحد من التوسع فى تطبيقها . ويستعاض عنها حالياً بطريقة المسامير المعروفة بالاسم « tree nails » ، وهى مسامير طويلة ذات رأس به تجويف مقعر يحتوى على المبيد الجهازى بالجرعة المناسبة فى مادة حاملة جيلاتينية ، وهذه الطريقة مازالت فى مرحلة التجارب لمعرفة إمكانية التوسع فيها فى حماية أشجار الغابات وأشجار الظل .

وفى الوقت الحالى أصبحت النسبة العظمى من المبيدات المنتجة توزع بتجانس كبير أو قليل على مساحات شاسعة من الأسطح المطلوب معاملة ، ومكافحة الحشرات عليها ، أو وقايتها من الإصابة بالآفات . وأصبح الشائع الآن معاملة المحاصيل النامية والمنتجات الزراعية والمبائ بالرش أو التعفير بمستحضرات المبيد المناسب ، مما حتم ضرورة وجود تخصص للمبيدات ، بحيث لا تضر بالعائل ، وهذا يتوقف على الاختلافات الفسيولوجية والبيوكيميائية بين الأنواع بالدرحة الأولى ، وحزئياً على نوعيت المعاملة بالمبيد وعلاقته بحدوث الإصابة بالآفة ومرحلة النمو .

لذلك لا بد من تناول الطرق غير الموضعية فى التطبيق ، ومن أهمها :

وهو الوسيلة الشائعة لتوصيل المبيد بالتركيز المناسب إلى السطح المناسب ، سواء أكان النبات كاملاً أم المجموع الخضري أم على الثمار ، أم السيقان فقط . وفي جميع الحالات تذاب المادة الفعالة مباشرة في سائل التخفيف ، وهو الماء ، دون الحاجة لأيّة مواد إضافية ، كما في حالة المحاليل الحقيقية . والمواد الفعالة في هذه الحالة ذات قطبية عالية ، مثل المبيد الفوسفوري « الديتركس » ، وبعض المبيدات الجهازية ، وسلفات النيكوتين ، والنوفاكرون ، وأملاح الصوديوم لمبيد الحشائش الهرموني ٤،٢ - د . وإذا كانت هذه المستحضرات لاتسبب أية أضرار على النباتات ، إلا أن احتمالات إزالتها في البيئة الرطبة أو المطيرة حالت دون التوسع فيها . وعندما يرد ذكر الرش يفهم منه أن المبيد المجهز الذي سيخفف بالماء عند التطبيق قد يكون على صورة مسحوق قابل للبلل يعطى معلقاً عند التطبيق ، أو قد يكون على صورة مركز قابل للاستحلاب يعطى مستحلبات مع الماء ، أو مركز زيتي ، أو مركز مائي ، أو محلول زيتي ، ولكل مجال استخدام معين لمكافحة الآفات الزراعية ، أو تلك التي لها علاقة بالصحة العامة .

ومن الثابت علمياً أن حجم القطرات يلعب دوراً رئيسياً ومهماً في تحديد كفاءة وفعالية المبيد في حالة الرش ، بالإضافة إلى نجاس التوزيع وكذلك عدد الجزيئات في وحدة المساحة . وتتراوح حجم قطرات الرش بين ٣٠ - ١٥٠ ميكرون . ويجب أن نفرق بين نوعين من الرش على أساس حجم المحلول المستخدم لتغطية مساحة أو سطح معين ، فالنوع الأول يعرف بالرش الكامل «Complete» أو ذي الحجم الكبير High volume حيث يتطلب تغطية جميع أجزاء النبات أو الشجرة ، مما يستدعي استخدام آلة رش قوية تعطي ضغطاً عالياً جداً تكفي لدفع المحلول في جميع الاتجاهات . ويفيد هذا النوع في مكافحة الآفات التي تقضي معظم حياتها على العائل ، أو تكون محمية بطبقة من الشمع ، مثل الحشرات القشرية ، ويفيد في مكافحة الأمراض النباتية . ويحتاج الفدان من ٤٠٠ - ٦٠٠ لتر من محلول الرش تستخدم بواسطة موتورات الرش الأرضية ، والنوع الثاني يعرف بالرش ذي الحجم القليل أو غير الكامل « Low volume » ، ويستخدم في مكافحة الحشرات المتحركة ، حيث تكون هناك احتمالات كبيرة لملامستها للمبيد ، وهذا لا يستدعي التغطية الكاملة للمسطوح المعاملة ، ولكن من الضروري أن يكون المبيد على درجة عالية من الثبات النسبي ، حتى يحقق المكافحة الناجحة ، كما في حالة السموم المعديّة أو الملامسة . وتستخدم في هذه الطريقة حجومات قليلة من محاليل الرش ، ولكن لا يوجد فرق بين كمية المبيد ، سواء استخدام بالحجم القليل أم الكبير ، وإنما الفرق ينحصر في حجم محلول الرش ، ونوع الآلة المستخدمة في التوزيع .. ويستخدم الرش بالحجم القليل (L-V) في تغطية المحاصيل الحقلية والخضروات ، وفي معاملة التربة ، ودهان الحوايط داخل المباني ... وتتراوح حجم القطرات من ٣٠ - ٨٠ ميكرون ، ويتحقق ذلك بواسطة أجهزة التفتيت والتوزيع في الرشاشات الظهرية اليدوية أو الآلية ، والتي تغطي الفدان بمحلول يتراوح حجمه من ١٠٠ إلى ٢٠٠ لتر . ولأهمية الرش الجوي .. سوف نفرد له فصلاً مستقلاً .

٧ - طريقة التعفير

Dusting

وهي تعنى معاملة الأسطح بالمبيدات المجهزة على الصورة الصلبة ، وتجرى في حالة تعذر أو صعوبة الحصول على الماء . وجزيئات مسحوق التعفير أخشن قليلاً من تلك الموجودة على المساحيق القابلة للبلل «W.P.» كما أنها أكثر تجانساً في الحجم ، وإلا حدثت مشاكل نتيجة لاختلاف معدل انسياب المسحوق من ماكينة التعفير « الغفارة » . وتمتاز هذه الطريقة بإمكانية تحقيق تغطية شاملة لجميع مستويات النبات ، خاصة القرية من سطح الأرض ، والتي لا يمكن تغطيتها عن طريق الرش الأرضي أو الجوي . ويفيد التعفير كذلك في مكافحة الآفات على النباتات ذات النمو الكثيف ، مثل : فول الصويا ، والخضروات ، والبرسيم وغيرها من النباتات القصيرة . ومن مميزات طريقة التعفير يمكن سرد النقاط التالية :

(أ) تستغرق وقتاً قليلاً ، بالمقارنة مع الرش . ففى اليوم الواحد يمكن معالجة من ٨ — ١٠ أفدنة بالرش بالمتوتورات ذات الضغط العالي ، بينما تغطي من ٢٠ — ٣٠ فدان بطريقة التعفير العادي . وقد أمكن تغطية الفدان الواحد في خلال ١٠ دقائق بطريقة استخدام المساحيق غير القابلة للانتثار مع الغفارة الآلية ذات الخرطوم المعروفة باسم « Pipe duster » في حقول فول الصويا .

(ب) تحتاج عملية مكافحة التعفير لعدد أقل من العمال في حالة الرش ، وهذا يعتبر من العوامل المحددة لانتصادات ونجاح المكافحة ، خاصة في المناطق الزراعية المجاورة للمناطق الصناعية .

(ج) لا تحتاج إلى الماء وصعوبات توفيره وضخه ، وهذا يفيد في المناطق المعزولة ، أو التي يصعب توفير المياه فيها . ويمكن الاحتفاظ بالمسحوق داخل الماكينة ، وهذا لا يحدث في حالة محاليل الرش .

(د) تحتاج إلى قوة محركة أقل منه في حالة ماكينة الرش .

(هـ) إذا قورنت تكلفة الفدان بطريقة التعفير مع نظيرتها بالرش ، لوجدنا النسبة ١ : ٣ (تعفير/رش) .

(و) التعفير أقل ضرراً على النباتات المعاملة من الرش ، حتى إذا استعمل نفس المبيد بصورتيه المختلفتين المسحوق والسائل كما حدث مع مستحضرات الكبريت والمركبات الزرنيخية .

(ز) مساحيق التعفير والغفارات أخف في الوزن من سوائل ومكينات الرش .

(ح) يمكن إجراء عملية التعفير والأشجار أو النباتات مغطاة بقطرات الندى ، أو بعد سقوط المطر بقليل ، بينما تتطلب عملية المعاملة بالرش الانتظار حتى جفاف السطوح المراد معالجتها .

(ط) العفارة اليدوية أسهل في الاستخدام المحدود ، عنه في حالة الرشاشة اليدوية .

وهناك العديد من العيوب في طريقة التعفير ، مما يحول دون الانتشار الواسع ، نذكر منها :

(أ) مواد التعفير أكثر تكلفة من مواد الرش ، والفرق لا يمكن تغطيته من تكلفة العمالة .

(ب) لا يمكن مكافحة المن على أشجار الفاكهة عن طريق التعفير بمركبات النيكوتين ، بينما يفيد التعفير في مكافحة الآفات على الخضروات .

(ج) التعفير في حالة الأشجار الساكنة أقل كفاءة من الرش .

(د) تستعمل الرشاشات في معاملة الأشجار الساكنة ، وفي موسم النشاط ، وعلى جميع المحاصيل والخضروات ، بينما لا يمكن تعميم استخدام العفارات .

(هـ) في العديد من الحالات ثبتت شدة فعالية الرش في مكافحة الحشرات والأمراض النباتية بدرجة أكبر منها في حالة التعفير .

والآن ، وبعد التقدم الهائل في وسائل مكافحة الآفات مازال الجدل قائماً بين المزارعين والباحثين حول أفضلية الرش عن التعفير أو العكس في مكافحة الآفات التي تصيب أشجار الحلويات والخضروات . ويرى المؤلفون إمكانية استخدام التعفير في حالة النباتات الكثيفة ، والتي تصعب تغطيتها بوسائل الرش ، خاصة بعد ما تم تطوير تجهيز مستحضرات التعفير القليلة الانتشار والعفارات الآلية السريعة ، مع ضرورة التأكد من خلود السمية الحادة والمزمنة للمبيد المستخدم في التعفير ، واتخاذ الاحتياطات الضرورية لتفادي حدوث أية حالات تسمم أثناء التعفير . ولقد سجل أخيراً في الولايات المتحدة الأمريكية حدوث حالات إجهاض للحوامل ، وأضرار شديدة عندما استخدم المبيد الفوسفوري الجهازي « الدايمثويت » بطريقة التعفير ، بينما لم تحدث أضرار خطيرة عندما استخدم بطريقة الرش .

ويجب التنويه في هذا المقام إلى أن وزارة الصحة المصرية تستخدم — حتى الآن — طريقة التعفير بمبيد « الملاثيون » على صورة مسحوق التعفير تركيزه ١٪ لمكافحة حشرات القمل التي تصيب أطفال المدارس ، خاصة في المناطق الريفية والقرى . وتستخدم مساحيق التعفير المركزة لمعاملة الجحور التي تعيش فيها الفئران للقضاء على البراغيث الموجودة على أجسامها ، والناقلة لمسببات الطاعون . وتستخدم وزارة الزراعة مساحيق التعفير في وقاية البطاطس المعدة كتنقاو في الثورات من الإصابة بدودة درنات البطاطس . ومن حسن الحظ أن هذه الطريقة غير شائعة في معاملة الجحوب أثناء التخزين ، خاصة في مصانع تعليب الخضروات والفواكه .

❖ وفي بعض الحالات تستخدم المبيدات في صورة جافة ، ولكن حبيبات أكبر حجماً منه في حالة مساحيق التعفير ، وذلك بهدف تقليل مشاكل التلوث البيئي ، خاصة الهواء ، حيث لا تبقى

الحبيبات عالقة في الهواء ، ولكنها تسقط على السطوح المعاملة لثقل وزنها .

Granule application

٨ - المعاملة بالحبيبات

تفيد في مكافحة بعض الآفات التي تصيب النباتات كالثاقبات الذرة ، وتلك التي تصيب الأشجار ، أو التي تسكن التربة أو الحشرات المائية ، كالبعوض . والحبيبات الشائعة في الوقت الحالى تحتوى على مييدات جهازية في أغلب الأحوال لمكافحة النيماتودا التي تسكن التربة . أو لوقاية المجموع الخضرى من مهاجمة الآفات ذات أجزاء القم الثاقب الماص ، وتستعمل تكييفياً بجوار النباتات القائمة أو الأشجار ، وتسمى المعاملة الجانبية « Side treatment » ، أو توضع عند الزراعة في نفس المجورة مع البذرة ، وتسمى معاملة الزراعة « At planting time » ، أو تثر على سطح التربة يدوياً أو ميكانيكياً « Broad casting » ، أو توضع في الجانب المزروع من الحظ وتسمى « Furrow treatment » . ولمكافحة النمل الأبيض تعامل الخنادق « soil trench treatment » وتوضع الحبيبات في المياه الراكدة ، حيث أماكن توالد البعوض . ولقد ساعدت طبيعة غو وتركيب نبات الذرة في نجاح مكافحة الثاقبات باستخدام المبيدات على صورة الحبيبات ، حيث تحيط الأوراق بالساق مكونة قمعاً يمكن تكييف المبيد داخله ، لأنه يمثل مكان دخول الثاقبات داخل عود الذرة ، ومن ثم تتعرض للمبيد .

والحبيبات تستخدم مباشرة دون تخفيف بخلاف مساحيق التعفير ، لذلك كان من أهم العوامل المحددة لنجاح استخدامها مدى التجانس في توزيع المبيد الفعال على سطح الحبيبة من جهة ، وعلى الحبيبات وبعضها من جهة أخرى ، لذلك فإن تحضير مستحضرات المبيدات المحبة يتطلب خبرة خاصة ، ومعرفة تكنولوجية متقدمة . ومن أهم الطرق تغليف المواد المحبة الحاملة في محلول المبيد ، ويطلق عليها « Impregnation » . وقد يلصق مسحوق المبيد على السطح الخارجى للمادة الحاملة المحبة ، والتي لا تكون بالضرورة مسامية ، ويطلق عليها « Sticking » . وهذه هي أكثر الطرق شيوعاً ، ولا تتطلب مجهوداً بحثياً كبيراً حتى تدخل في حيز التطبيق العملى . ومن المواد الحاملة المستخدمة على نطاق واسع : الحجر الجيري المطحون ، أو مخلفات صناعة الطوب بعد النخل وتجهيز حجوم معينة مناسبة ، كما تستخدم كذلك قشور الفول السوداني ، أو قوالب الذرة أو قشور الجوز . وفى حالة التغطية « Coating » يوضع الأساس في قلاب مع المبيد على صورة مسحوق ، تضاف مادة لاصقة ، مثل : محلول الصمغ ، أو أحد مشتقات السليولوز الذاتية ، أو أكاسيد البولى إيثيلين العالية الوزن الجزيئى .

وحديثاً أمكن تجهيز حبيبات دقيقة « Micro granules » ذات حجوم تتراوح من ١٠٠ - ٣٠٠ ميكرومتر . وتعتبر هذه مساحيق تعفير خشنة « Coarse dust » ، وتمتاز بالانسياب التجانس من فتحة آلة التعفير الخاصة . وغياب الحبيبات المنتهية الدقة في هذه المستحضرات قلل لحد كبير جداً من مشكلة الانتشار بالرياح ، وتلوث المناطق المجاورة والبعدة عن مكان المعاملة . ومن أهم

العوامل المحددة لكفاءة هذه الحبيبات : الاختلاف في معدل انفراد المبيد من على سطح الحبيبة الحاملة ، فلو كان المركب قليل الذوبان في الماء محملاً على حبيبات ذات قوة التصاق كبيرة ، فإن المبيد يأخذ وقتاً طويلاً حتى يتفرد ، ويصبح في صورة حرة ، حتى لو وضع المبيد في الماء مباشرة . وبنفس القدر إذا كان المبيد شديد الذوبان في الماء ، ويوجد على صورة فيلم رقيق حول الحبيبة ، فإنه يتفرد في الحال . وفي الأرض الرطبة حيث تستخدم معظم الحبيبات يكون الفرق بين تأثيراتها قليلاً جداً ، حيث يكون المبيد في متناول أى كائن حتى بعد المعاملة إذا لامس الحبيبة الحاملة له بعكس الحبيبات العادية ، وفيها يتحرك المبيد بعيداً عن مكان المعاملة . ومهما كانت براعة القائم بتجهيز الحبيبات ، فلا بد أن يسترشد برأى وخبرة البيولوجيين ليحدد أين وكيف يوزع المبيد .

ومن أبرز صور النجاح في هذا الخصوص ما أمكن تحقيقه في مجال تقليل انفراد المبيد ، أو تأخير ، أو تدرج حلوله عند ملامسة الحبيبات الحاملة للمبيد للماء المناسب ، حيث أمكن تجهيز حبيبات كبيرة الحجم جداً ، مما قلل من مشاكل التطبيق . وأحسن مثال على ذلك شرائط البلاستيك السميك التي تسمح بالانفراد البطيء والقليل للمبيد الشديد التطاير المعروف بـ «الدايكوروفوس» . وبوجه عام .. فإن معدل الانفراد يقل بمرور الوقت إذا كان المبيد محملاً على مادة حاملة عادية أو بلاستيك . وتبذل الجهود الآن لتحقيق معدل انفراد متجانس عن طريق الروابط الكيماوية بين المبيد وبعض المجموع الفعالة في سلاسل المادة الحاملة . والانفراد هنا يتوقف على تكسير هذه الروابط عن طريق التحلل المائي ، ولكن هذه الطريقة لا تنتج مع جميع المبيدات . وقد نجح الانفراد المحسوب بدرجة كبيرة في مجال الصيدلانيات ، عنه في مجال الزراعة ، وسبب ذلك أن التكلفة لاتمثل مشكلة في صناعة الدواء ، كما أن المنتج المحتوي على المبيد يعمل في وسط مائي درجة حرارته وحموضته ثابتة .

وحبيبات المبيدات الحشرية ومبيدات الحشائش تجهز بحيث يكون حجم الحبيبات أصغر بكثير منه في حالة الأسمدة الحبيبة ، فالأخيرة يكون قطرها من ١ — ٢ ملليمتر ، بينما المبيدات يتراوح قطر الحبيبات من ٠,٤ — ٠,٧ ملليمتر ، وسبب ذلك أن المبيدات تستخدم بمعدلات قليلة لوحدة المساحة عن الأسمدة .. ومعظم وزن حبيبات المبيدات يتمثل في أساس الحبيبة «base» ، بينما في الأسمدة يستفاد من وزن الحبيبات الكلي بقدر الإمكان ، لذلك تجهز من الأملاح القابلة للذوبان ، ولكن بتجهيز خاص لتفادي التمعن ، ولكنه يسمح بانفراد المادة الفعالة في الأرض الرطبة بسهولة . ويمكن القول إن التوزيع التجانس مطلوب في حالة مبيدات الحشائش بدرجة كبيرة ، عنه في حالة الأسمدة ، فمتوسط عدد حبيبات مبيد الحشائش حوالي ٥ مليون/ كيلو جرام ، فلو وزعت كمية ٢٠ كيلوغرام في هكتار من الأرض وبتجانس ، لوقعت حبيبة واحدة على كل ١ سم ، ولو وزعت نفس نفس الكمية لسماد محبب ، لوقعت حبيبة واحدة على كل ٥ سم من التربة .

Driftless dusts

٩ - المساحيق القليلة الانتثار

حديثاً تم تجهيز صورة جافة للمبيدات تقع بين مسحوق التعفير وبين الحبيبات الدقيقة ، بهدف الحفاظ على جميع مزاياء الصورتين ، بالإضافة إلى تقليل الانتثار بالرياح لأعلى قدر ممكن فيما يعرف

بالمساحيق غير القابلة للانتثار «Driftless dust» ، أو القليلة الانتثار ، وتمتاز بسهولة سقوطها على السطوح المستهدف معاملتها والوصول إلى جميع مستويات النباتات التي لا يمكن تغطيتها بطرق الرش التقليدية ، علاوة على أمان استخدامها . وتتراوح أقطار الحبيبات من ٢٠ — ٣٠ ميكرون ، حيث تستبعد الحبيبات ذات القطر ١٠ ميكرون ، وهي المستولة عن مشكلة الانتثار ، خاصة في المعاملة الجوية بالقرب من المناطق المأهولة بالسكان ، علاوة على الاحتمالات المؤكدة لتلوث البيئة . والمسحوق القليل الانتثار يتميز بما يلي :

— اختبار الغرلة : تمر من منخل ٣٠٠ مش (الحبيبات أقل من ٤٤ ميكرون تمثل أكثر من ٩٥٪)

— حجم الحبيبات : أكبر من ٢٠ ميكرون (المسحوق العادي حوالي ١٠ ميكرون)

— الحبيبات أقل من ١٠ ميكرون : أقل من ٢٠٪ (المسحوق العادي حوالي ٥٠٪) .

— الكثافة الظاهرية : من ٠,٧ — ١,٠ (المسحوق العادي من ٠,٤ — ٠,٦)

— معامل الانتثار : أقل من ٢٠ (المسحوق العادي من ٥٠ — ٧٠)

— معدل الانسياب : أكبر من ٣٠ ثانية .

— معدل الانتثار : ٢٠

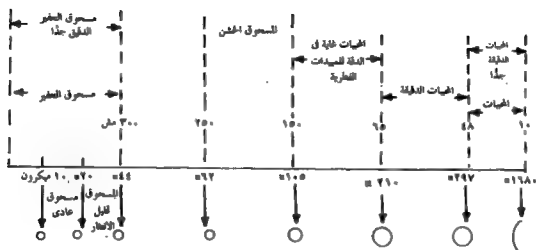
— معدل التعفير : أكثر من ٧٠٠ ملليمتر/ دقيقة .

من هذا يتضح أن الحجم الذى يشغله المسحوق القليل الانتثار أقل منه في حالة المسحوق العادي إذا تساوى وزن كل منهما ، لأن الكثافة الظاهرية تزيد عند إضافة المواد المحسنة ، والتي تجمع الحبيبات الصغيرة ، وبطبيعة الحال يقل الانتثار عن المسحوق العادي .

ويوضح شكل (٥ - ١) العلاقة بين حجم الحبيبات والمستحضرات الجافة .

ولقد ثبت من التجارب التي أجريت بمحطة البحوث الزراعية بمنطقة فوكوكا باليابان عام ١٩٧٦ أن كمية مبيد الملاثيون التي غطت وحدة الوزن (واحد كيلو جرام) من نباتات الأرز بلغت ٥,٠٧٦ ملليجرام في حالة مسحوق التعفير العادي ، بينما كانت ٨,٩٦٩ ملليجرام في حالة المسحوق قليل الانتثار ، وكانت درجة الحرارة وقت المعاملة ٣٢° م ، والرطوبة النسبية ٧٣٪ ، وسرعة الرياح ١,٥ ملليمتر/ ثانية ، وأجرى التعفير بالمفارة الآلية ، مركب بها خرطوم بلاستيك لتوزيع الحبيبات بطول ٢٠ متراً .

وفي نفس العام أجريت تجربة في محطة البحوث بمنطقة ساجا لتقدير الانتثار لمبيد الملاثيون في حقول الأرز على مسافات مختلفة من مكان المعاملة . ولقد ثبتت أفضلية المسحوق القليل الانتثار عن المسحوق العادي في هذا الخصوص كما يتضح من جدول (١-٥) .



شكل (١ - ٥) : العلاقة بين حجم الحبات والمستحضرات الجافة .

جدول (١ - ٥) : معدل الانتشار الأقصى لمساحيق الملايون في حقول الأرز .

كمية المبيد بالميكروجرام التي وجدت على نسيج القماش

المسافة	المسحوق قليل الانتشار	مسحوق التعفير العادي
في مكان المعاملة	١٦٤,٠	٢٦٧٢,٠
١٠ متر من مكان المعاملة	٨٦,٣	٥٣٣,٠
٢٥ متر من مكان المعاملة	١١٥,٠	٤٠٠,٠
٥٠ متر من مكان المعاملة	٧٦,٠	١٨٢,٠
١٠٠ متر من مكان المعاملة	٢١,٣	٨٠,٠
١٥٠ متر من مكان المعاملة	٨,٢	٣٣,١

واتضح من دراسة أخرى بنفس المخطط مدى الفرق الكبير في الانتشار الرأسى بين نوعى المساحيق لمبيد الملايون ، حيث تفقد كميات كبيرة من المسحوق العادى ، بالمقارنة بالتحضير القليل الانتشار في الارتفاعات فوق النباتات ، ومن ثم تحمل بالرياح وتلوث أماكن أخرى كما في جدول (٢ - ٥) .

جدول (٥ - ٢) : معدل الانتثار الراسى لمساحى الملايون فى حقول الأرز .

كمية المبيد بالميكروجرام التى وجدت على نسيج القماش الخبث على المسافات التالية من مكان المعاملة				الارتفاع بالمتر
١٩ متر		٤٥ متر		
المسحوق القليل	المسحوق العادى	المسحوق القليل	المسحوق العادى	
الانتثار	الانتثار	الانتثار	الانتثار	
٨	٠,٣	٢,٢	٠,١	١٣,٠
٦	١,٢	١٥,٠	١,٨	٥٤,٠
٤	٣,٥	٤٠,٠	٥,٥	٢٠٥,٠
٢	٢٠,٠	١٧٥,٠	١٣,٠	٤٠٣,٠
١	١١,٠	٢٥٨,٠	١٢,٠	٢٩٣,٠

وفى عام ١٩٧٦ تم تقييم كفاءة المستحضرات الجافة القليلة الانتثار على نطاط الأوراق البنى *Nitaparvata Lugens* الذى يصيب نباتات الأرز بمحطة البحوث الزراعية منطقة فوكوكا باستخدام مبيد الملايون dl بتركيزات مختلفة ، بالمقارنة بمسحوق التعفير القياسى . ولقد تقاربت النسبة المئوية للموت ، حيث تراوحت من ٩٨,٤ إلى ٩٥,٧٪ على التوالى . وفى عام ١٩٧٩ أجريت دراسة مقارنة عن ساعات التشغيل المطلوبة لتغطية وحدة المساحة فى محصول فول الصويا بآلة التعفير ذات الأنبوب الواحد التى تغطى ٥ أمتار ، وكذلك الرشاشة الآلية . ولقد ثبت الفرق الشاسع فى الوقت اللازم لتغطية مساحة معينة بين طريقة الرش وطرق التعفير كما يتضح من جدول (٥-٣) .

وفى حالة استخدام محاليل الرش أو مساحيق التعفير يجب التنويه إلى أهمية استعمال التركيز المناسب ، وتحقيق التغطية المتجانسة الملائمة ، حتى نحصل على أقصى كفاءة من المبيد . ومن المعروف أن معظم مبيدات الآفات الحديثة التى تستخدم فى مكافحة الآفات الزراعية تستعمل بتركيز كيلوجرام واحد أو أقل للهكتار . ويحتوى الكيلو جرام على ٩١٠ ميكروجرام ، ويحتوى الهكتار المسطح على ٨٠ سنتيمتراً مربعاً ، فلو تم توزيع الكيلوجرام بتجانس على الهكتار ، فإن كل ١ سم^٢ يغطى بـ ١٠ ميكروجرام مبيد ، ولو كانت طبقة المبيد متجانسة ، وكثافة المبيد تساوى (١) ، فإن سمك طبقة المبيد يساوى ٠,١ ميكروجرام ، والتى تساوى سمك خيط العنكبوت . ومن المعلوم أن النبات الجيد النمو يحمل أوراقاً مساحتها تعادل ٢٠ — ٣٠ مرة مثل مساحة الأرض الواقع عليها

جدول (٥ - ٣) : ساعات التشغيل التي سجلت مع طرق المعاملة المختلفة .

آلة المعاملة	وقت التشغيل (دقيقة)			عدد العمال	التوقيت الكلي
	التطبيق	التجهيز	الحركة		
العفارة الآلية ذات الأنبوب الواحد	٢٤	٣,٥	٢,٠	١٠	٢٩,٥
العفارة الآلية ذات الأنبوب ٣٠ متراً	٥,٤	٥,٣	٥,٧	٢	٣٢,٨
الرشاشة الآلية ذات الحجم الكبير	١٥١,٢	٣١,٢	١٦,٥	٤	١٩٨,٩
					٢٩٥,٦

النبات . وسطح الورقة ليس مستويًا تمامًا ، ولكن به ارتفاعات وانخفاضات ، كما أن بعضها يحمل شعيرات تصل لمدة ميكرونات في السلك ، وهنا تبدو ضرورة استخدام تركيزات عالية حتى تحقق تغطية كاملة ومتجانسة .

ولقد ثبت من الدراسات في هذا المجال أن القطرة الكروية ذات القطر ١٠٠ ميكرون لها حجم حوالى $10 \times 6,5 \times 3$ سم^٣ ، فلو كانت كثافة هذه القطرة تساوى (١) ، لوقعت ١٦ قطرة على كل ١ سم^٢ إذا استخدم ١ كجم/هكتار ، وكان التوزيع متجانسًا على سطح الأوراق ، أى تقع قطرة واحدة على السم^٢ من الأرض الموجود عليها نباتات كاملة النمو أو قطرة لكل ١٠ سم^٢ لو كانت الجرعة قليلة (٠,١ كجم/هكتار) . من هذا يتضح أنه لتحقيق ملائمة كاملة للحشرات الطائرة أو الزاحفة مع المبيد يجب أن يوجد عدد كبير من القطرات ، وهذا لا يتأتى إلا إذا كان الحجم أقل من ١٠٠ ميكرون في القطر . والقطرات بقطر ١٠٠ ميكرون تسقط بمعدل سرعة تدريجى يصل إلى ٣٠ سم/ ثانية ، وتأخذ $\frac{1}{10}$ ثانية تسقط خلال ٣,٥ سم ، حتى تصل لهذه السرعة . وإذا كانت القطرات بقطر ٥٠ ميكرونًا ، فإنها تسقط بسرعة تعادل $\frac{1}{10}$ السرعة في حالة ١٠٠ ميكرون .

وفي هذا المقام لا يمكن إغفال الدور الذى تلعبه المادة الحاملة للمبيد Carrier ، ففى حالة المبيدات الجهازية يجب أن يتم توزيع المبيد بتجانس تام على سطح الأوراق . ويكفى هنا بوجود عدد قليل من القطرات على الأوراق ، بينما المبيدات الأخرى تتطلب تغطية كاملة بعدد كبير من القطرات على سطح الورقة حتى يحقق المبيد فعاليته ، وهذا لا يتم إلا في حالة استخدام المبيدات غير المخففة ، مع التطبيق بالآلات الحجم المتناهي في الدقة «ULV» . ومن المتفق عليه أن وظيفة سائل التخفيف الأعظم (الماء) في مكافحة الآفات الزراعية هى تحقيق كتلة وعزم يمكن سائل الرش من التوجه والسقوط

على السطح المراد معاملته ، ولو أن العزم المطلوب في حالة الرش يمكن الحصول عليه بواسطة الهواء وليس الماء ، وهذا يتحقق باستخدام المراوح ذات القوة العالية التي تدفع الهواء في اتجاه الهدف ، وهي تفيد في تغطية الأشجار في حالة الرش الأرضي .

وفي عام ١٩٧٧ وخلال الندوة العلمية عن تنظيم وتنسيق استخدام مبيدات الآفات التي عقدت بجامعة الإسكندرية بجمهورية مصر العربية بالتعاون بين الجامعة ، ووزارة الزراعة ، وجامعة كاليفورنيا ، ومنظمة الصحة العالمية «W.H.O» ومنظمة الزراعة والأغذية «F.A.O» ألقى الأستاذ الدكتور ويسلي ياتس «Wesley E. Yates» محاضرة عن «إمكانية تقليل الضرر الناجم عن المبيدات عن طريق تحسين طرق استخدام المبيدات» ، وتناول فيها أهم العوامل التي تؤثر على كفاءة التطبيق ، وهي معدل الاستخدام ، ونظام توزيع سائل الرش ، وتوزيع حجم القطرات ، وكذلك تناول الأخطار التي تسببها المبيدات لصحة المشتغلين بمكافحة الآفات أثناء تخزين المبيدات ، وأثناء النقل والتعبئة والخلط وتخفيف المركبات ، واستطرد في سرد الاحتياطات الكفيلة بتقليل الضرر ، خاصة مع المبيدات الشديدة السمية ، وأشار إلى ما تم تطويره في الولايات المتحدة من تعبئة المبيدات في عبوات خاصة وبطريقة خاصة تحول دون تعرض المشتغلين بالمكافحة لأيّة أخطار . وعند القياس والتخفيف والخلط تعرض لما يعرف بالنظام المغفول «Closed system» ، وأشار إلى إمكانية استخدام تجهيزات خاصة من المبيدات ، بما يقلل من الضرر ، مثل المبيدات المجهزة على صورة كبسولات دقيقة «Micro encapsulated» . وتناول الباحث كذلك خطورة انتقال المبيد من مكان المعاملة إلى البساتين المحيطة نتيجة للانتثار بالرياح «Drift» ، وأشار إلى إمكانية تقليل ذلك بتطوير أجهزة التوزيع والتجزئ في ماكينات الرش الأرضي أو الجوى وإضافة المواد التي تقلل الانتثار ، والتي تزيد من حجم الجزيئات ، ويطلق عليها «Thickening agents» ، أو المواد المقللة أو المانعة للانتثار «Antidrift agents» ، مع ضرورة حساب أثر الظروف الجوية السائدة وقت المعاملة ، خاصة الرياح والحرارة ، وحساب ما يعرف بنسبة الثبات «Stability ratio» ، وهي علاقة بين الحرارة والرياح وأثرها على الثبات أو الانتثار .

نسبة الثبات = $\frac{\text{درجة الحرارة في } ٣٢ \text{ قدماً} - \text{درجة الحرارة في } ٨ \text{ أقدام}}{\text{متوسط سرعة الرياح بالميل/ ساعة على ارتفاع } ١٦ \text{ قدماً}}$

ولقد دونت النتائج التي تحصل عليها الباحث تحت الظروف الجوية المختلفة جدول (٥ - ٤) ولقد حذر الباحث من استخدام المبيدات تحت ظروف جوية شديدة الثبات ، والتي ترتبط بدوامات حرارية من أسفل لأعلى .

وتجدر الإشارة إلى استخدام الأيروسولات ، نظراً لتعاظم استخدامها في مكافحة الآفات المنزلية في المنازل والمطاعم والمطارات وغيرها من الأماكن المأهولة بالسكان ، وهذا يستدعي أن تحتوي على مبيدات شديدة الأمان النسبي ، ومواد حاملة غازية أو إضافية قليلة التأثير الضار على الإنسان

جدول (٥ - ٤) : أثر الظروف الجوية على نسبة الثبات لتجهيزات المبيدات .

الظروف الجوية	نسبة الثبات
غير ثابتة	١,٧ إلى - ٠,١
متعادلة	٠,١ إلى - ٠,١
ثابتة	٠,١ إلى ١,٢
شديدة الثبات	١,٢ إلى ٧,٠

والحيوان . ومن أهم خصائص الأيروسولات الصغر المتناهي في حجم الجزيئات إذا قورنت بالرش العادي ، وهذا يتأثر بثلاثة عوامل : الأول اندفاع المبيد على صورة تيار دقيق جداً من خلال فتحة دقيقة جداً ، والثاني وجود سائل قليل اللزوجة جداً ، والثالث وصول السائل للدرجة الغليان بمجرد تعرضه للهواء . والمبيد قد يكون على حالة صلبة أو سائلة موجود في مذيب عضوي مناسب داخل عبوات محكمة بمواصفات معينة بها غاز مضغوط تسمى « Propellants » وهي شديدة السمية جداً ، وتركيبها أيدروكربونات فلوروكلورونية ، مثل غاز الداي فلوروداي كلوروميثان والغاز ١,١ ، ٢,١ داي كلوروترافلوروايثان وهي تمتاز بقلّة الرائحة ، وقلّة السمية ، وعدم الاشتعال ، كما أنها مذيبات تفوق البيوتان القابل للاشتعال ، والذي يستخدم في مستحضرات الرغويات . ومن أهم فلسفة استخدام الأيروسولات أن تظل جزيئات المبيد معلقة في الحيز الذي أطلقت فيه وتسبب قتل الحشرات التي تمر خلالها ، وهذا يميزها عن المدخنات « Fumigants » ، والتي تنتشر بتجانس في الحيز المغلق ، وتصل للحشرات الموجودة فيه حيثما كانت ، لذلك تستخدم الأيروسولات أو المدخنات « Smokes » في الأماكن المفتوحة نسبياً ، بعكس المدخنات ، وهي غازات حقيقية لا بد من استخدامها في الأماكن المحكمة الغلق والأيروسولات تنتج قطرات ذات أقطار تتراوح من ١٠ إلى ٥٠ ميكرون ، وهذه لا يمكن تحقيقها إلا من خلال ماكينة بها جهاز توزيع دائري ذو سرعات عالية جداً تحدث تياراً هوائياً شديداً يعمل على تكسير الجزيئات لدرجة كبيرة . وهذا المدى من القطرات شديد الفعالية ضد الحشرات الطائرة . ولقد أجريت محاولات بإحدى كليات الزراعة في جمهورية مصر العربية لاستخدام مولدات الدخان أو الأيروسولات الأرضية في مكافحة بعض الآفات التي تصيب القطن ، وللأسف الشديد فشلت المحاولة لحدوث انتشار شديد — ولمسافة للأيروسول أو الدخان عن مكان المعاملة ، تسبب في حالات تسمم خطيرة للإنسان والحيوان .

Soil fumigation

١٠ - أساسيات تدخين التربة

(أ) مقدمة

من أهم الأسباب العديدة التي دعت المؤلفان لتناول هذا الموضوع هو التوسع الشديد في اتجاه

معاملة التربة بالمدخنات ، خاصة غاز برومور الميثايل في الصوبات والمحميات البلاستيكية التي توسع انتشارها بصورة كبيرة في السنوات الأخيرة في مصر . ولقد لوحظ أن القائمين على عملية تدخين التربة يقومون بهذا العمل من منطلق فلسفة مكافحة الآفة ، دون النظر لأية اعتبارات أخرى ، خاصة التأثيرات الجانبية الضارة على التربة نفسها طبيعياً وكيميائياً وبيولوجياً . وقد يمتد هذا الضرر لسنوات عديدة من جراء الخطأ في التطبيق . وتثير الملاحظات الحقلية عدم أخذ القائمين بهذا العمل لاعتبارات عديدة أثبتت الدراسات السابقة دورها الكبير في تحديد كفاءة وسلوك المدخنات في التربة الزراعية . ومن المؤكد كذلك أن نجاح مكافحة آفات التربة بهذه الطريقة يعتمد على العديد من الأساسيات مثل السمية الفعلية ضد الآفة المستهدفة ، وطريقة التطبيق والظروف المحيطة بمكان المعاملة ، وكذلك معدلات الانتشار والتدهور . ويمكن — وبسهولة — التنبؤ بما سوف يحدث للمدخن في التربة عن طريق العديد من المعادلات الرياضية إذا توفرت معلومات كافية عن النشاط الحيوى والكيميائى للتربة محل الدراسة .

ومن المركبات التي استخدمت : ثالى كيريتوز الكربون ، والكلوروبكرين ، وبرومور الميثايل ، والإيثيلين ثالى البروميد ، ومركب ٢,١ داي برومو — ٣ — كلوروبروبان ، وكذلك مركب ٣,١ داي كلوروبروبان . والأخير استخدم بدرجة تفوق المركبات الأخرى ، خاصة عندما خلط مع الداي كلوروبروبان . ومن أهم مايميز هذه المدخنات تطايرها العالى ، وقلة ذوبانها في الماء . ولا يصلح العديد من المواد التي تتطاير كمدخنات للتربة .

(ب) بعض المعلومات الأساسية

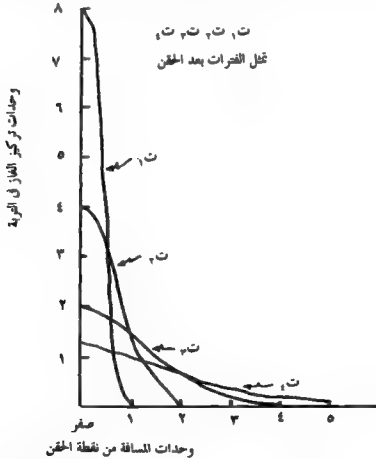
تضاف المدخنات للتربة بعدة أساليب ، منها : النقطة الموضوعية الفردية^(١) — الموضوعية المتعددة^(٢) ، والخط المفرد^(٣) ، والمتعدد^(٤) ، والمستوى المفرد^(٥) ، علاوة على المعاملة الغازية تحت غطاء التربة^(٦) على صورة محبيبات أو محاليل أو مستحلبات في الماء . وتتأثر سلوكيات المدخنات بصفات التربة ، مثل : الحجم ، والشكل ، والظروف الجوية السائلة ، ونوع الآفة ، والتربة ، وطبيعة المدخن نفسه . وهذه ظروف معقدة ومتشابكة تحول دون وضع نظام موحد لجميع الحالات والظروف . ويمكن تصور أنه عند معاملة المدخن المسال موضعياً في تربة مسمية ، فإن تركيز الغاز سيتدرج من نقطة المعاملة في ثلاثة اتجاهات . وفي حالة عدم وجود أية تأثيرات للجاذبية أو التوصيل يتوزع الغاز بنظام متماثل في حلقات بيزاوية متتابعة .

ويحدث تحرك للغازات في التربة في البداية عن طريق الانتشار ، وليس عن طريق الانسياب . ويتأثر معدل البخر والتطاير لأى مدخن بمعدل تطايره الأصل ، ودرجة الحرارة ، ودرجة تحفيقه بالمواد الأخرى ، وعوائق التربة الأخرى التي تسبب عن التربة نفسها . ويحدث الانتشار في البداية من نقطة المعاملة خلال فراغات التربة ، وبعد ذلك يحدث ذوبان للمركب في ماء التربة . والتوزيع بين هواء وماء التربة يخضع لقانون هنرى ، حيث تكون نسبة التوزيع بين هذين الوسطين ثابتة تحت

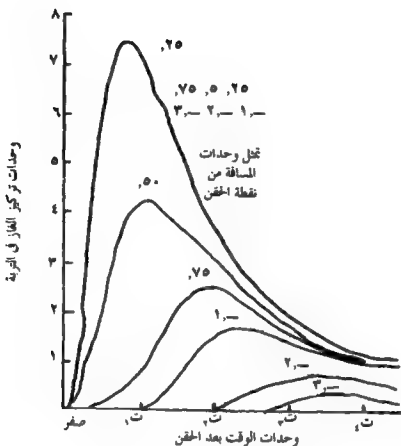
ظروف معينة .

وقد يحدث ادمصاص للمدخن على حبيبات التربة ، خاصة المعادن ، والمواد العضوية . وقد يحدث تحلل وانحيار للمدخن نفسه . ويتأثر معدل الانتشار خلال التربة بالوزن الجزيئى ، ودرجة الحرارة ، ووجود الغازات المنتشرة الأخرى ، ودرجة استمرارية تواجد فراغات التربة الهوائية ، وتوزيع الغاز بين الهواء والماء والمكونات الصلبة للتربة . وكل هذه العوامل تتأثر لحد كبير بدرجة حرارة ورطوبة التربة وغيرها . ومعدل انتشار المدخن خلال الماء لا يقارن بالانتشار خلال الهواء . وعندما تقل الفراغات الهوائية فى التربة يقل الانتشار لحد كبير جداً .

ويتضح من هذه العلاقات أهمية تأثير الجرعة فى تحديد معدل قتل الآفة . و يفضل أن تتعرض الآفة لتركيزات منخفضة لمدة طويلة ، حيث تكون هناك فرصة كبيرة لقيام الآفة بتكسير الغاز ، ومن ثم لا تتأثر . ونفس الشيء إذا تعرضت لتركيزات عالية خلال مدة قصيرة ، حيث لا يحدث الامتصاص بدرجة كافية للقتل ، وتكون النتيجة فشل الحالتين . وكلما زادت المسافة من نقطة المعاملة قل التركيز ، ومن ثم تكون هناك مواضع لا يؤثر الغاز عندها على الآفة شكل (٢-٥) ، (٣-٥) .



شكل (٢-٥) : العلاقة بين المسافة من الحقن وتركيز الغاز فى التربة .



شكل (٥ - ٣) : العلاقة بين تركيز المدخن في التربة وفترة ما بعد الحقن .

(جـ) السمية الأساسية للمدخنات في التربة

تؤثر السمية الأساسية للمدخن وارتباطها بالجرعة المستخدمة بدرجة كبيرة على مدى نجاح عملية مكافحة الآفة المستهدفة . والجدول (٥-٥) يوضح السمية النسبية لبعض مدخنات التربة ضد مجموعات الآفات التي تسكنها ، ومنها يتضح أن ثنائي كبريتور الكربون أقل سمية ، فيما الكلوروبكرين والميثايل بروميد أكثرها سمية . والاختلاف بين استجابة الكائنات الحية المختلفة للكيميائيات معروف ومؤكد . ويتبين من هذا الجدول كذلك شدة سمية الإيثيلين داي بروميد ، ومركب ٣ و ١ داي كلوروبكرين ، وكذلك ٢ و ١ داي برومو - ٣ - كلوروبروبان على النيماتودا ، ولكنها قليلة السمية على الفطريات . وهناك احتمال أن مكافحة النيماتودا تساهم في مكافحة الفطريات . وتختلف السمية بين كائنات المجموعة الواحدة مع المركب الواحد جدول (٥-٥) ، كما أن طور الآفة له علاقة كبيرة بالأثر السام للمدخن . وهذا قد يستدعي استخدام تركيزات متباينة للأطوار المختلفة لنفس الآفة . كما تتأثر السمية بدرجة الحرارة والرطوبة . وهناك العديد من الحالات التي تتحسن فيها سمية وفعالية المركب عند ارتفاع درجة الحرارة . وارتفاع الرطوبة يزيد من كفاءة المدخنات ضد النيماتودا والفطريات . وكل هذه المعلومات الأساسية لابد من الإلمام بها قبل إجراء عمليات تدخين التربة .

جدول (٥ - ٥) : وحدات المواصفات اللازمة لمكافحة الآفات الموضحة

المادة الكيميائية	النيماطودا	الفطريات	البذور	حشرات التربة
ثاني كبريتور الكربون	أكثر من ١٠٠	أكثر من ٢٠٠	أكثر من ٢٠٠	أكثر من ١٠٠
كلوروبكرين	١٢	٢٥	٥٠	١٠
ميثيل بروميد	١٥	٤٠	٢٥	١٠
او ٢ داي بروموميثان	٢	أكثر من ٢٠٠	١٠٠	٥
او ٣ داي كلوروبروين	٨	١٠٠	٧٥	١٥
او ٢ داي برومو — ٣ —	—	—	—	—
كلوروبروبان	١	١٥٠	أكثر من ٢٠٠	١٥

(٥) طرق التطبيق والظروف المفضلة

تستخدم المدخنات على صورة سائلة بطريقة موضعية ، أو بالحقن في التربة ، أو كغازات تحت أغطية التربة . ومن أكثر الطرق شيوعاً معاملة الأحاكن المحكمة الغلق Sealed^(١) ، وهذه تعتمد على التوزيع المتجانس للغاز ، ومن ثم يكون القتل متساوياً في الحيز المغلق . وتعتمد نتيجة التدخين على نوع المدخن ، والأفة ، والتربة ، والظروف البيئية ، وتفيد في حالة الميثيل بروميد تحت الشمعات غير المنفذ للغاز وهناك المعاملة في الأماكن غير المحكمة الغلق^(٢) ، أو في الأرض المغطاة ، ولكن بها فتحات محدودة عند السطح . وهذه تفيد في حالة عمل فتحات متجاورة في الغطاء المشمع ، على أساس أن انتشار الغاز يحدث له تداخل بين الفتحات المتجاورة ، ومن ثم تتم المعاملة المتعددة الموضعية ، المعاملة الفردية عن طريق حقن التربة غير المغطاة^(٣) . ولقد ثبت أن مكافحة الآفات بهذه الطريقة يكون ضعيفاً بالقرب من سطح التربة كلما زاد عمق الحقن ، المعاملة الفردية بالحقن في الصوبات الزجاجية^(٤) ، وفي الحقول ، والأماكن المكشوفة بدون غطاء ، وتفيد هذه الطريقة في حالة الأشجار ، ونباتات الزينة ، ومكافحة مستعمرات النمل ، الحقن الموضعي المتعدد في الحقول والأماكن المكشوفة بدون غطاء^(٥) . وتفيد في مكافحة الحشائش ، وتحقق هذه الطريقة مكافحة متجانسة للآفات في الاتجاه الأفقي وخلال عمق معين من التربة . وكلما زاد تركيز المدخن ، زادت الكفاءة على الأعماق الكبيرة ، وتكون المكافحة ضعيفة عند سطح التربة ، معاملة الخطوط والتربة بدون غطاء^(٦) ، وتفيد كثيراً في مكافحة النيماطودا والفطريات التي تهاجم المحاصيل . وتوضع المدخنات في خطوط متوازية على عمق واحد . وعند حدوث الانتشار لا تحدث تداخلات بين الخطوط . أما في الحالة الثانية Broad cast ، فتكون الخطوط متقاربة بما يسمح بحدوث التداخلات في التأثير الحيوى ، وتجري نفس الطريقة السابقة مع التغطية الجزئية للتربة^(٧) ، وتحقق مكافحة فعالة

على سطح التربة تحت الغطاء ، يعكس ما يحدث في الفراغات الداخلية . وتمتد المكافحة لأعماق مختلفة من التربة ، ولكن احتمال تجديد الإصابة يظل كبيراً من طبقة تحت التربة ، أو الفراغات الداخلية ، أو المناطق التي لم يصل إليها المدخن ، التدخين الشامل تحت الأغذية^(٨) ، وهو يعطى كفاءة عالية ، بالمقارنة عند عدم استعمال الأغذية . والتغطية في غاية الأهمية ، خاصة مع المدخنات العالية التطاير مثل الميثايل بروميد وثاني كبريتور الكربون وكذلك مع المدخنات قليلة التطاير مثل الكلوروبكرين .

ولقد أدى تطوير عملية التدخين تحت الأغذية إلى التوسع الكبير في استخدام الميثايل بروميد لمكافحة الحشائش ومعظم الآفات في الصوبات ومرافق البذور الخارجية والأكروسات التي تصيب الفواولة . وتعتمد الطريقة على السماح لميثايل البروميد السائل بالتطاير تحت المشععات البلاستيكية المثبتة على الأرض ، فيما عدا حواف الغطاء التي تكون مدفونة في التربة . ويحدث الانتشار والتوزيع من نقطة إدخال الغاز ، وبسرعة ، وبالتتابع ، ومن ثم يكون تركيز الغاز عالياً عند نقطة المعاملة ، ويقل التركيز بعد ذلك ، وتقل المكافحة بزيادة العمق . وبعد ذلك تم تطوير ما يعرف بطريقة الغاز الساخن لحل هذه المشكلة ، حيث أمكن تحقيق التوزيع السريع والمتجانس للمدخن تحت الغطاء . ويجرى الآن حقن مستحضرات سائلة تحتوي على الميثايل بروميد في خطوط متوازية على عمق ٦ — ٨ بوصة ، وفي بعض الأماكن ١٢ — ٢٤ بوصة قبل التغطية مباشرة . وفي جميع الحالات يرفع الغطاء بعد ٤ — ٤٨ ساعة من المعاملة . وكلما زاد تركيز المدخن ، امتدت الفعالية لأعماق أكبر .

(هـ) الخواص الطبيعية والكيميائية للمدخنات التربة

معدل تبخير المدخن المسال يرتبط مباشرة بالضغط البخارى ، ومن ثم يقل بالتخفيف بالمذيبات أو الأدمصاص على المواد العضوية . ويتوقف معدل الانتشار على معامل الانتشار خلال الهواء وتوزيع المدخن بين الهواء والماء والمواد الصلبة في التربة . ولقد أوضحت الدراسات مع المدخنات الثابتة انخفاض الكفاءة ضد الآفات بزيادة معامل الانتشار . وفي حالة المدخنات غير الثابتة يكون هناك معامل انتشار أمثل لتحقيق مكافحة ناجحة للآفات .

(و) الظروف البيئية وعلاقتها بكفاءة المدخنات

١ — الفراغات الهوائية الموجودة في التربة : يقل معدل الانتشار للمدخن كلما قلت الفراغات الهوائية الموجودة في التربة ، حيث يرتبط ذلك بحدوث تدرج في التركيزات العالية . ويتوقف الانتشار على معدلات ادمصاص الغاز على السطوح السائلة أو الصلبة . ويزيد الأدمصاص كلما قلت الفراغات الهوائية ، كما في حالة الكلوروبكرين ، والإثيلين داي بروميد . وكلما نقصت الفراغات ، زاد تركيز المدخن ، بالتالى زاد التأثير على الآفات المستهدفة . لذلك يفضل تقليل هذه الفراغات في التربة عن طريق الحرث والترجيف الجيد .

٢ — رطوبة التربة : ثبت أن زيادة رطوبة التربة من أحسن الوسائل لتقليل معدل الانتشار ، وهذا يؤثر بالتالى على كفاءة المدخن ضد الآفة المستهدفة . وكلما قل معدل الانتشار ، زادت الفعالية . والعكس يمكن حدوثه إذا كان معدل انهيار المدخن كبيراً . وبوجه عام .. تزداد الفعالية بزيادة الرطوبة ، حتى أصبح من الشائع تبليل التربة قبل إجراء عملية التدخين بالميثايل بروميد ، ولكن يجب ألا تشبع التربة بالماء (الأرض الغدقة) ، حيث تقل الفعالية .

٣ — قوام التربة : أمكن تحقيق انتشار جيد ومكافحة ناجحة ضد الآفات عند تدخين التربة الدقيقة ذات طبقة تحت التربة المسامية ، وتبيل السطح ، وذلك مع المدخنات البطيئة البحر . أما فى حالة الميثايل بروميد السريع البحر ، والذي يستخدم تحت الأعطية ، فإن طبقة تحت التربة المسامية لا تمثل أهمية كبيرة فى تحديد الفعالية ضد الآفات .

٤ — المحتوى من المادة العضوية : تعتبر المحتويات العضوية مسؤولة عن الادمصاص والانبهار للمدخنات فى التربة . وتقل كفاءة المدخنات ضد الآفات المستهدفة فى الأرض الغنية ، أو المضافة إليها المواد العضوية والسماد البلدى . ولا تتأثر المدخنات المختلفة بنفس الدرجة ، نتيجة لتواجد المخلفات النباتية . ويمكن زيادة كفاءة المدخنات ضد الآفات فى الأراضي الغنية بالمواد العضوية عن طريق استخدام معدلات عالية من المدخنات ، ومعاملتها فى أماكن متقاربة . ويمكن كذلك الحقن على مستويين .

٥ — الحرارة : يؤدى التغير فى حرارة التربة إلى التأثير على الانتشار ومكافحة الآفات بالمدخنات . ومن المعلوم أن السمية الأساسية للمدخن تزداد بارتفاع الحرارة . وفى الجانب المقابل يزداد معدل الانتشار والانهيار بارتفاع الحرارة ، ولكن يقل معدل الادمصاص بواسطة مياه التربة والمواد الصلبة الموجودة . وبهذا فى هذا المقام علاقة درجة الحرارة بالسمية الأصلية للمدخن . وعلى سبيل المثال .. تقل كفاءة الإيثيلين داى بروميد ضد نيماتودا تعقد الجذور بنقص درجة الحرارة ، بينما لا تتأثر سمية مركب ٣١٠ — داى كلوروبكربين . وتقل كفاءة الميثايل بروميد والكلوروبكربين على درجات الحرارة المنخفضة ، وهذا قد يرجع إلى نقص السمية الأساسية ، ومن ثم يتطلب الحصول على كفاءة عالية استمرار المعاملة تحت الأعطية لمدة طويلة .

وخلاصة القول إنه يجب أخذ جميع العوامل السائدة فى منطقة معاملة التربة بالمدخنات ، حتى يمكن اختيار المدخن المناسب فى الصورة المناسبة ليستخدم بالتركيز المناسب فى الوقت المناسب ضد الآفة المناسبة فى الأرض المناسبة ذات الظروف المعروفة جيداً ، مع اتخاذ جميع الاحتياطات ، بناء على المعلومات المتوفرة عن المدخن ، والتربة ، والظروف البيئية السائدة .

الفصل السادس

بعض جوانب الرش الجوى
ووسائل إحكام ومتابعة التطبيق

أولاً : مقدمة

ثانياً : اقتصاديات ومتطلبات الرش الجوى

ثالثاً : طبيعة الرش

رابعاً : الخواص الطبيعية مخلفات الرش بال ULV على الأهداف الحيوية

خامساً : التعليمات التنفيذية للرش بالطائرات في مصر

بعض جوانب الرش الجوى ووسائل إحكام ومتابعة التطبيق

أولاً : مقدمة

تستخدم الطائرات فى أنشطة كثيرة تتعلق بالإنتاج الزراعى ، مثل : البدار ، والتسميد ، والتصوير الجوى للحاصلات ، وتصنيف التربة ، ومكافحة الآفات بالرش الجوى Aerial spraying ، وفيه تستخدم الطائرات ذات الأجنحة الثابتة أو المتحركة فى الهليكوبتر المزودة بأجهزة التوزيع الدقيقة التى تمطى قطرات ذات حجوم ٣٠ ميكرون فى المتوسط ، لأنها لو قلت عن ذلك ، لَفَقِدَ المبيد بالتبخير والتطاير ، أو انتثر بالرياح بعيداً عن السطح المستهدف تغطيته . وهناك العديد من العوامل التى تتحكم فى نجاح الرش الجوى ، مثل : الصورة المجهز عليها المبيد ، ونوع أجهزة التوزيع ، وارتفاع الطائرة أثناء الرش ، والظروف الجوية السائدة ، وطبيعة السطح المعامل ، والعوائق ، وغير ذلك من العوامل . والرش الجوى الشائع فى مصر والعديد من دول العالم هو المعروف بالرش التقليدى «Conventional Aerial Spraying» ، حيث يذاب المبيد فى قليل من الماء (٥ - ١٠ لتر) . وقد يستخدم مستحضر مجهز بطريقة خاصة للاستخدام بدون تخفيف بالماء ، ويطلق عليه الرش المتناهى فى الدقة بدون ماء «Waterless Ultra Low Volume» ، تميزاً له عن النوع السابق الذى قد يطلق عليه كذلك الرش المتناهى فى الدقة «ULV» . وفى جميع الحالات تكون كمية المبيد ثابتة لا تتغير ، وإنما الاختلاف **يختصر** فى حجم محلول الرش . وللرش الجوى العديد من المميزات ، مثل سرعة التطبيق ، وسهولة واقتصاديته وتحقيق التغطية والتوزيع للملازمين بما يحقق مكافحة ناجحة ضد الآفات ، ومن المؤسف القول إن هذه الطريقة تواجه بصعوبات كثيرة تحت الظروف المصرية ، حيث الملكيات الصغيرة المتناثرة والمتباعدة ، ووجود العوائق المتعددة من أشجار وأعمدة الكهرباء والتليفونات وأسلاك الكهرباء ذات الضغط العالى ، والتى تكون سبباً فى فشل عمليات المكافحة فى أغلب الأحوال ، ونظراً لاستحالة الاستغناء عن الرش الجوى فى مصر وحتى يوجد البديل الأرضى المناسب لابد من **تطوير نظام** الزراعة بما يتيح زراعة محصول الواحد فى

مساحات واسعة متجمعة ، علاوة على ضرورة تعميم أساليب المكنة الزراعية الحديثة بالإضافة إلى اختيار أنسب نماذج الطائرات وبشائر التوزيع ونظم المعايرة الدقيقة للطائرات واستخدام أنسب الطرق لتقييم كفاءة الرش الجوى عن طريق تقدير مدى تجانس توزيع القطرات على الأسطح المعاملة .

في السنوات الأخيرة زاد اهتمام المشتغلين بمكافحة الآفات بطريقة الرش المتناهي في الدقة في الأغراض الزراعية خاصة في حالات استخدام المبيدات من الجو في المساحات الشاسعة . والاصطلاح «ULV» مقصود به استخدام حجم أقل من عشرة لتر من محلول الرش للهكتار (٢,٤٧ فدان) أى من ٥ — أقل من واحد لتر/ فدان . ولو أنه من المستحسن إطلاق الاصطلاح بالرش بدون ماء Waterless أو الرش المركز Concentrate بدلاً من الـ ULV . والاهتمام بهذه الطريقة يمثل فقط في الناحية الاقتصادية نتيجة استخدام جرعة قليلة ولكن لسرعة اتمام عملية الرش . وعلى سبيل المثال يمكن رش مبيد مجهز بمعدل ٣ لتر للهكتار في ٥٠ متر عرض يحرق الرش بكفاءة ٣٠٠ — ٥٠٠ هكتار في الساعة مما يؤدي لاستخدام نصف عدد الطائرات اللازمة في الرش التقليدي الذى يستخدم فيه ٢٥ لتر أو أكثر للهكتار فيما يعرف بالرش بالحجم القليل الجوى Low Volume aerial Spraying . وهذه المميزات خلقت اهتماماً تجارياً كبيراً بطريقة الـ ULV ويعتقد أنها ستكون طريقة المستقبل خاصة عند انتشار التجمعات الزراعية الكبيرة .

History of Development

تاريخ تطور استخدام هذه الطريقة

لقد بدأ استخدام الـ «ULV» في مكافحة الجراد الرحال التى تمثل مشكلة في غاية التعقيد لانتشاره في المساحات الشاسعة وصعوبة وسائل الاتصال ، مما استدعى تغيير طريقة الرش التقليدي لأن تجمعات الجراد تتحرك بسرعة كبيرة ولا تستقر طويلاً في مكان واحد مما يستدعى استخدام الكمية المناسبة من المادة السامة وفي التوقيت المناسب وخلال فترة قصيرة محددة . وبعد أن حلت الصورة السائلة للمبيدات محل الصورة الصلبة الأقل سمية كان من الضروري أن يتجه التفكير نحو زيادة تركيز وكمية المادة النقية في محلول الرش . وإزاء هذه الحاجة وجد علماء تجهيز المبيدات أنه من الضروري تجهيز صور قليلة التطاير جداً أو عديمة التطاير للحصول على استقرار مناسب للقطرات . وأظهرت الدراسات الحقلية والنظرية أن القطرات ذات الحجم الصغير تزيد من فعالية المبيد . وللتغلب على نقص الفعالية مع كبر القطرات استحدثت البشائر الدائرية Rotary atomizers التى أعطت قطرات نموذجية نظراً لملاءمتها لرش الكميات الصغيرة جداً من المادة بإعطاء حجم قطرات صغيرة جداً دون أى متاعب من بسد أجهزة الرش والتوزيع ، كما لا تحتاج لضغط شديد كما في حالة الرش التقليدي . وفي سنة ١٩٥٧ جهزت ولأول مرة الطائرات بالشبائر الدائرية لرش الديازينون ٨٦٪ مادة فعالة بمعدل أقل من ١ لتر للهكتار ضد الجراد الرحال الطائر أو المستقر .

ولقد تطور استخدام أجهزة الرش الأرضي لمكافحة الجراد الصحراوي بمعدل ٣٥٠ مليلتر من

محلل الرش لكل هكتار . وفي نهاية ١٩٥٧ تم تطوير أجهزة رش أرضي بال ULV ذات فعالية شديدة واستخدمت في شرق أفريقيا على نطاق واسع . ولعدة سنوات استمر استخدام الـ ULV أساساً للجراد الصحراوي وبعد ذلك تطورت الطائرات وجهزة للحصول على توزيع قطرات مناسبة مقارنة بالجزئيات وكذا التحكم في معدل السريان . وابتداء من عام ١٩٦٤/١٩٦٥ بدأت معرفة الإمكانيات الماثلة لاستخدام الـ ULV بدون ماء أو مع الماء . والآن توجد تجهيزات خاصة للـ ULV من أهم مميزاتها قلة التطاير والتركيز العالي وقلة الأثر الضار والقدرة الكبيرة على الخلط .

ثانياً : اقتصاديات ومتطلبات الرش الجوي

اقتصاديات عملية الرش الجوي

- ١ — توفير آلات الرش الأرضية والقوى البشرية اللازمة للتشغيل .
 - ٢ — سرعة القضاء على الآفة قبل انتشارها وتفاقم أضرارها .
 - ٣ — إحكام الرقابة على عملية خلط المبيدات بالطريقة السليمة وبالنسب المقررة .
 - ٤ — ضمان وصول الجرعات الموصى بها إلى المساحات الزراعية .
 - ٥ — توزيع المبيد بانتظام على الأسطح المعاملة .
 - ٦ — إمكان رش المساحات المروية والتي يتعذر رشها بالوسائل الأرضية .
 - ٧ — تلافي تكسير النباتات أثناء الرش الأرضي .
 - ٨ — توفير كثير من العملات الصعبة .
- ويتضح من جدول (٦ - ١ ، ٦ - ٢) مدى كفاءة استخدام الطائرات مقارنة بالوسائل الأرضية (النحاس ١٩٧٥) .

جدول (٦ - ١) : مدى كفاءة استخدام الطائرات مقارنة بالوسائل الأرضية

المساحة	الطائرات		الآلات الأرضية		الوفرة في المعالجة بالقدان/ عدد الطائرات
	عدد العمال		عدد الموتورات		عدد العمال
يوم					(%)
٦٥٠	طائرة صغيرة (٥)		٨٠	٩٥٠	٩٩,٥
١٥٠٠	طائرة كبيرة		١٨٥	٢٢٥٠	٩٩,٨

(النحاس ١٩٧٥)

جدول (٦ - ٢) : مقارنة بين كفاءة عمل آلات الرش الأرضي المختلفة مقارنة بطائرات الرش الجوي

نوع الآلة	معدل التشغيل اليومي (٨ ساعات)	عدد العمال	عرض الرش (متر)	كمية المحلول اللازمة للفدان (لتر)	عدد مرات تغطية غزان محلول الميـد لرش الفدان	مدة تجهيز المحلول اللازم للفدان	المدة اللازمة لتعبئة غزان الميـد	المدة اللازمة لرش الفدان	كفاءة الرش
رشاشة ذات ٦ بشامر	١,٥ فدان	٢,٢	٣,٢٠	٢٠٠	١٦	٦ دقائق	٤ دقائق	١٠ دقائق	محلول الرش لا يصل للأوراق الوسطى والسفلية
موتور طهر	٥,٠ فدان	٢,٢	٣,٣٠	٢٠٠	١٦	٦ دقائق	٢ دقيقة	٤٢ دقيقة	محلول الرش على هيئة صباب
موتور أرضي	٨,٠ فدان	١٢	٤,٤٠	٦٠٠	١	٣-٤ دقيقة	٧ دقيقة	٥٢ دقيقة	محلول الرش كحم
طائرة صغيرة	٦٠٠ فدان	٥	٣٠-٢٥	١٠	$\frac{1}{50}$	حزام الطائرة يسع ٥٠٠ لتر تكفي ٥٠ فدان تخضر وتمأ في ٣-٤ دقائق	٢٨ ثاية	محلول الرش مستظم ويصل إلى جميع أجزاء النبات	
طائرة كبيرة	١٥٠٠ فدان	٥	٤٠	١٠	$\frac{1}{130}$	حزام الطائرة يسع ١٣٥٠ لتر تكفي لرش ١٣٥ فدان تخضر وتمأ في ٦-٧ دقائق	١٤ ثاية	محلول الرش مستظم ويصل إلى جميع أجزاء النبات	

التحاصي (١٩٧٥)

اختيار الطائرات للرش الجوي

يجب مراعاة الآتي عند اختيار الطائرات التي تستخدم في أعمال الرش الجوي :

- ١ - دراسة الطبيعة الطبوغرافية للمناطق التي ستعمل فيها الطائرات وكذا توزيع ونوعية المحاصيل الزراعية المراد رشها وقد وجد أن أنسب الطائرات للظروف المصرية هي تلك التي تتمتع بقدرة كبيرة على المناورة مثل الأنواع الصغيرة والمتوسطة الحجم نظراً لكثرة وجود العوائق .
- ٢ - دراسة الطبيعة المناخية حيث تفيد هذه الدراسة في اختيار محركات الطائرات التي تناسب طبيعة المناخ خاصة في المناطق الحارة .
- ٣ - السرعة المطلوبة أثناء الرش تتراوح عادة بين ٩٠ - ١٦٠ كيلو متر/ساعة وتفضل السرعات المتوسطة والمنخفضة لضمان انتشار المبيد بالانتساع المطلوب لعرض بحر الرش ، سهولة الافلاخ والمبوط في مسافات قصيرة بحيث لا تحتاج إلى مهبط كبير إضافة إلى ضمان رش المبيد بالكفاءة والجرعة المطلوبة .
- ٤ - أن تكون أجهزة القيادة والمحرك وتصميم الطائرة ذات كفاءة عالية حتى تعطى أداءً عالياً مع سهولة المناورة
- ٥ - أن يكون تصميم الجناح من النوع المنخفض حتى لا يضطر الطيار إلى الطيران على ارتفاع أكثر انخفاضاً .
- ٦ - أن يكون تصميم المحرك من النوع الذي يسهل صيانته كما يجب أن يكون تصميم هيكل الطائرة من نوع يوفر الحماية للطيار
- ٧ - أن يكون خزان المبيد ذا سعة كبيرة لا تقل عن ٥٠٠ لتر من محلول المبيد حتى تكون الطائرة ذات كفاءة عالية لرش مساحات كبيرة في طلعة واحدة .

أهم العناصر المطلوبة للرش الجوي

إضافة إلى طائرات الرش الجوي يلزم أن تتوفر بعض المتطلبات الأساسية ضماناً لنجاح الرش الجوي منها :-

- ١ - توفير الممرات الصالحة لصعود وهبوط الطائرات ويتوقف ذلك على نوع الطائرة المستخدمة ومنطقة العمل . وقد أظهرت الدراسات أن الطائرات الصغيرة مثل الحافرون تحتاج إلى مهابط لا تبعد عن بعضها بأكثر من ٢٠ كيلو متر وتكون أبعاد كل مهبط حوالي ٥٠٠ متر طول \times ٥٠ متر عرض خالية من العوائق . أما بالنسبة للطائرات الكبيرة

مثل البلاطوس والأتينوف فيجب أن لا تبعد المهابط عن بعضها بأكثر من ٥٠ كيلو متر .
٢ — توفير الفرق الأرضية المدربة والمخصصة لتقويس الطائرات بالوقود والمبيدات وكذا عمال
تثبيت الأعلام .

٣ — تزويد المهابط بالصهاريج ووحدات الضخ لتقوين الطائرات وكذا توفر قطع الغيار اللازمة
للطائرات ، مع وجود إمدادات كافية من الوقود والزيوت والمبيدات وآلات إطفاء حريق
ومواد إسعاف أولية وملابس خاصة للعاملين وأقنعة للوقاية من أخطار التسمم بالمبيدات .

علاقة مساحة الأرض المعاملة بطراز الطائرة

يرتبط طراز الطائرة المستخدمة ارتباطاً وثيقاً بتكلفة واقتصاديات العمل ، فقد وجد أن أنسب
الطائرات التي تستخدم في رش حقول القطن في مصر هي الطائرات الصغيرة والمتوسطة الحجم نظراً
لأن التجميعات القطنية تتراوح ما بين ١٥ — ٢٥ فدان بالوجه البحري ، ٢٥ — ٥٠ فدان بالوجه
القبلي . وهذه تحتاج إلى طائرات صغيرة خفيفة الحركة ذات قدرة على المناورة خاصة في وجود
العوائق المنتشرة في الريف المصري . ومن أمثلة هذه الطائرات التي تصلح لتحقيق هذا الغرض
الجافرون وأشميلاك وهي من الأنواع الخفيفة الثابتة الجناح . أما بالنسبة للمساحات الأكثر اتساعاً
فقد وجد أن أنسب الطائرات وأقلها تكلفة هي الطائرات الأكبر في الحجم مثل الجرومان والبلاطوس
والأتينوف حيث إن إنتاجها اليومي حوالى ٣٥٠٠ فدان في السودان ، بينما وصل متوسط تشغيلها
اليومي تحت ظروفنا المحلية حوالى ١٣٠٠ — ١٩٠٠ فدان . ولم يصل أعلى تشغيل لهذا النوع في مصر
لأكثر من ٣٠٠٠ فدان في الوجه القبلي خاصة في التجميعات القطنية الكبيرة (حوالى ٥٠٠
فدان) .

وعموماً .. يتوقف نوع الطائرة المستخدمة على طبيعة المنطقة ومدى اتساع التجميعات ومدى
انتشار العوائق إضافة إلى مستوى الإصابة بالآفة على المحصول .

مميزات الرش النحاشي الدقة بدون ماء

أمكن استنباط جهاز يقوم برش المبيدات المركزة السائلة الخالية من الماء مع تعديل في منهج الرش
نفسه حيث ابتكر جهاز الميكرونير Micronair Spinning cage والذي يقوم بتجزئة المبيدات المركزة إلى
قطرات ذات أحجام دقيقة للغاية (٥٠ — ١٥٠ ميكرون) من خلال تجزئتها بفعل القوة المركزية
الطاردة والتي تتولد مع دوران الجهاز بسرعة هائلة . وبسبب هذا النظام السيطرة على حجم قطرات
الرش عنها في حالة البشايير . وفيما يلي أهم الأسباب التي دعت للتفكير في تطوير الرش إلى استعمال
المبيدات المركزة دون تخفيف بالماء :

- ١ — لا يعتبر الماء حاملاً جيداً للمبيدات وذلك لأن كثير من المبيدات لا تنجذب في الماء ، كما أن سطح الهدف المرشوش سواء كان طبقة جليد الحشرة أو النبات غير منفذة في العادة للماء ، مما يصعب من وصول المادة الفعالة إلى الهدف المطلوب . كما أن القطرات الصغيرة الحجم تبخر بسرعة وهى في طريقها من جهاز الرش إلى الهدف مما يجعلها أصغر حجماً وأخف وزناً فتحملها الرياح بعيداً عن هدفها حيث أثبتت التجارب أن ٨٠٪ من حجم القطرات يمكن أن يفقد بالتبخير قبل أن تصل القطرات إلى الهدف .
- ٢ — هناك كثير من الفوائد التى يمكن الحصول عليها نتيجة التخلص من الماء مثل سهولة نقل المبيدات فقط دون الكميات الهائلة من الماء اللازم للتخفيف — إضافة إلى توفير الوقت اللازم للرش إلى أكبر حد ممكن ، إمكانية استعمال مواد أخرى حاملة غير قابلة للتطاير بدلاً من الماء ، والتى تمكن من إنتاج قطرات صغيرة ذات أحجام ثابتة . علاوة على ذلك فإن استعمال المستحضرات الزيتية تمكن المبيد من اختراق الطبقة السطحية للحشرة أو النبات .
- ٣ — يحقق الرش بجهاز الميكرونيروم دقة فائقة في توزيع المبيد . بحيث يمكن التحكم في حجم قطرات المبيد وسرعة دفعها أثناء الطيران . كما أن كمية المبيد التى تسقط على السطح المستهدف تفوق عدة مرات الكمية التى تقع على السطح بطريقة الرش العادى .
- ٤ — يرم الرش بسهولة في حالة المساحات الكبيرة المجمعة حيث قد يمتد الشوط الواحد إلى ١٠ كيلومترات .
- ٥ — نسبة التبخر بالنسبة للمبيدات المركزة معلومة تقريباً لخلوها من المياه ولأن مذيبياتها ذات درجة غليان مرتفعة .
- ٦ — انخفاض تكاليف رش الغدان وذلك لانخفاض عدد الطائرات العاملة وما يترتب على ذلك من خفض للتكاليف — إضافة إلى الاقتصاد في عدد المهابيط حيث إن الطائرة المجهزة للرش بالحجم المتناهي في الصغر تعمل في دائرة نصف قطرها بين ٢٥ — ٥٠ كيلومتراً في حين أنها عند قيامها بالرش بطريقة البشائر تعمل في دائرة نصف قطرها لا يزيد عن ١٠ كيلومتر .

The physics of spraying

ثالثاً : طبيعة الرش

في جميع انواع الرش نلاحظ أن مادة الرش يجب أن تمر من نقطة الانطلاق Emission خلال الهواء وبعد ذلك تستقر على الهدف ومن المعروف أنه خلال مرور قطرات الرش في الهواء تحدث متاعب من التبخر Evaporation والموامات الانتشارية Drift turbulence وكذا تأثير الحرارة على مادة الرش . وهذا كله يؤدي إلى فقد المادة . ولو كان في الإمكان أن تصل لكل حشرة في مساحة ١٠ هكتار جرعة واحدة عميقة فقط لأمكن قتل جميع الحشرات ب ٥٠ ملليمتر من المبيد . ولأن ذلك غير ممكناً

انجه التفكير وجهة أخرى . ففى الرش التقليدى نجد أن الوقت الذى تظل فيه القطرات فى الهواء يمكن تقليله بتعديل وضع نقطة الخروج . وعلى سبيل المثال تكون البشايير قريبة ما أمكن من سطح النبات المراد رشه ، ونفس الحال فى حالة الطائرات حيث تثبت حوامل البشايير بحيث يكون الانسياب والطيران قريباً جداً من قمة النباتات بقدر الإمكان . ومن ثم تستخدم قطرات كبيرة الحجم حتى تسقط بسرعة وتوجه فى الاتجاه الرأسى خلال الهواء . ولابد أن يتم الرش فى الظروف الجوية المناسبة . ويحدد عرض الرش عن طريق طول ال boom وطول الجناح Wing-span .

ومن المعروف أن القطرات التى تنتج من البشايير التقليدية تختلف بدرجة كبيرة من حيث حجم القطرات التى تتراوح من ١٠ — ٢٠٠٠ ميكرون لذلك فإن الاصطلاح متوسط حجم القطرات Average droplet size ليس له معنى كما فى حالة القول متوسط وزن الحيوان فى الدراسات التوكسيولوجية . فإذا أريد تغطية كل ١ سم^٢ من السطح بـ ١٠٠ جزء أو قطرة فإن الكمية المطلوبة من السائل لتغطية واحد هكتار تتباين لحجم القطرات كما فى جدول (٦ - ٣) .

جدول (٦ - ٣) : العلاقة بين حجم القطرات وكمية الغلوط اللازمة لتغطية الهكتار .

كمية الغلوط المطلوبة لتغطية هكتار على أساس ١٠٠ قطرة/سم ^٢	حجم القطرات (ميكرون)
١,١٣١	٦٠
٢,٦٨١	٨٠
٥,٢٣٦	١٠٠
١٧,٦٧٠	١٥٠
٤١,٨٨٠	٢٠٠
٨١,٨١٠	٢٥٠
١٤١,٣٧٠	٣٠٠
٣٣٥,١٠٠	٤٠٠
٦٥٤,٤٩٠	٥٠٠

ويتضح من هذا الجدول أن أحسن حجم قطرات هو ٦٠ ميكرون إذا أخذ في الاعتبار التكلفة مع التغطية أو الحمل Load/Cost ولكن الـ ٦٠ ميكرون خفيفة جداً ، ولذلك تستقر على السطح ببطء شديد وتطاير بعيداً مع الرياح الخفيفة والمسافة بعيدة . حيث إن سرعتها في السقوط الرأسى ١٠,٢٠ سم/ثانية . وإذا كانت قطرة ماء فإن حياتها ستكون ٥ ثوانٍ ، ومن ثم يجب أن تصل إلى الهدف بحيث تسقط فقط لمسافة ٥١ سم وإلا ستبخر تماماً وتفقد . ول هذه الصعوبات يفضل استخدام قطرات ذات حجوم أخرى حوالى ٥٠٠ ميكرون ، أى يجب رش ٥٦٤ لتر لكل هكتار لتحقيق ١٠٠ قطرة/سم^٢ وهذا في غاية التكلفة والمضيعة للوقت . والتقليل مطلوب وضرورى والآن يستخدم في الرش التقليدى العادى من ٢٠ — ٣٠ لتر/ هكتار بقطرات ذات متوسط حجم ٢٥٠ ميكرون ، وهذا يعنى متوسط تغطية ٢٥ قطرة/سم^٢ من السطح المرشوش (الهدف) .

ومن الجدول يمكن أن نلاحظ كذلك أنه لو كانت كل القطرات ذات حجم واحد مثل ١٥٠ ميكرون فإنه يمكن تغطية الهدف باستخدام ١٧,٦٧ لتر/هكتار . ولو كانت هناك قطرة واحدة من ضمن الـ ١٠٠ قطرة التى سقطت على السطح حجمها ٦٠٠ ميكرون فإنه يجب زيادة معدل الرش إلى ٢٩ لتر/ هكتار لتحقيق تغطية مقدارها ١٠٠ قطرة/سم^٢ . وقد يعتقد البعض أن القطرة ١٠٠ ميكرون لا تحتوي على ضعف أو مرتين ٥٠ ميكرون ولكن الحقيقة أنها تحتوي على ٨ مرات الحجم وهذا يرجع إلى حجم الفراغ الذى يساوى (4/3 PIR³) ويلاحظ أن أى قطرة كبيرة لا تقلل التغطية فقط ، ولكنها تنقص سحابة الرش نفسها Spray cloud ، لذلك فإن فرصة ضرب القطرة للسطح تتأثر بالعامل (٨) . وهناك نقطة أخرى تؤخذ في الاعتبار وهى لو فرض أن القطرة الكبيرة تحتوي على عشرة جرعات قاتلة إذا وقعت على الحشرة فإن واحدة فقط تقتل الحشرة والتسعة الباقية تعتبر ضائعة .

لذلك .. وفى أى طريقة رش فإن التحكم الدقيق في حجم قطرات الرش يعتبر من الأمور الأساسية المهمة . ولذلك فإن أى سائل يتبخر حتى الماء يعتبر غير مرغوب . فلو أن محلولاً أعطى قطرات ذات حجم متجانس عند نقطة التوزيع وبمرور الوقت وبعد وصول القطرة أو السائل للهدف يحدث له تبخير ، أو تتجمع قطراتان مع بعض أو تلتصق على الورقة بأى مادة عسليّة على الورقة ، أو تغسل بعيداً بالمطر أو تسقط على الأرض . وكل هذه العوامل تجعل حجم القطرات النهاى غير معروف .

وفى الرش التقليدى Conventional water borne spraying يستخدم حوالى ٢٠ لتر للهكتار — ٩٥٪ منها على الأقل ماء ، ثم ترش بعرض معين يحدده نوع الطائرة وطول الجناح . والمسافة بين البشورى والهدف قد تؤدي إلى تقليل القطرات إلى أقل حد ممكن ، وأى قطرات تقع بعيداً عن عرض الرش لأى سبب من الأسباب كالرياح أو الحرارة .. إلخ تستبعد ولقد أمكن تحسين هذه الطريقة عن طريق :

- ١ - تجهيز غير متطابق .
- ٢ - تحديد جيد لحجم القطرات .
- ٣ - تحديد دقيق للهدف .
- ٤ - تغطية قياسية للهدف باستخدام ٢ لتر للهكتار مع بشاير تجرئة مناسبة وهذا ما يعرف بالـ ULV

The physics of ULV Spraying

١ - طبيعة الرش المتأخر في الدقة

Droplet Size

(أ) حجم القطرات

من أهم البديهيّات في الـ ULV هو التحكم الدقيق في حجم القطرات . ومن أحسن السبل لذلك هو استخدام البشاير الدائرية . وتوجد فعلاً بشاير كهربائية مناسبة لأجهزة الرش الأرضي أو الجوي . وهناك بشاير تدار بالرياح في الطائرات ولكنها قليلة الاستخدام . ومن المعروف أنه يمكن إنتاج حجم قطرات متساوي في المعمل بواسطة البشاير الدائرية وهذه تسمى ULV nozzles ، ويتم التحكم في حجم القطرة بواسطة سرعة الدوران . وهنا يتبادر سؤال كيف نختار حجم القطرة أو مدى الحجم المناسب ؟ فمن الثابت أن طبيعة الهدف هي التي ستحدد حجم القطرة المناسب للاستقرار عليه . وعلى سبيل المثال قد يكون الهدف ورقة قطن أو حشرة أو برقة أو فراشة أو بعوضة ... إلخ . ولذا تتبين أهمية التعريف الدقيق للهدف بواسطة الحشرى معتمداً على دورة حياة الآفة ونوع المحصول وطبيعة المادة الكيميائية . ففي حالة مكافحة الحشرات الطائرة ، مثل : البعوض أو الجراد أو الذباب المنزلي فإن الهدف هو الحشرة نفسها . وفي حالة الحشرات الزراعية فمن الضروري معرفة الطور الذي يكافح فيه ويوجه إليه الرش وأى نوع من الكيماويات يستخدم فمبيدات البيض يجب أن تقع على البيض والسم المعدى الذي يستخدم على غذاء اليرقات ، والملامس يجب أن يسقط على الحشرة ، والمبيد الجهازى يجب أن يسقط على الورقة ... إلخ . والقطرات التي لها حجم خارج نطاق الحجم المناسب للاتصاق على الهدف تستقط على السطوح الأخرى غير المستهدفة وتعتبر ضائعة . وأوضحت أحدث الدراسات التي أجريت في السودان ما يلي :

١ - إن القطرات الناتجة من البشاير من نوع «Micronair AU 3000» أعطت أحسن نتائج على القطن

٢ - أن ٨٨٪ من القطرات التي وجدت على يرقات دودة اللوز الأمريكية الصغيرة ذات حجم من ٣٠ - ٤٠ ميكرون .

وهناك دراسات أخرى افترضت أن الهدف على نبات القطن هي الشعيرات الدقيقة المنتشرة على الساق أو أشواك الورقة لذلك توجه المكافحة للأطوار التي تستمى على هذه الأهداف .

من كل هذا .. يتضح أن قطرات ذات حجم معين هي التي ستجح في ضرب الهدف وهي غالباً

تكون صغيرة والعيب في ذلك أن أثرها الباقي الفعال قليل . وإذا كان الأثر الباقي الطويل مطلوباً يجب استخدام قطرات كبيرة الحجم . وهناك حالات كثيرة المهدف فيها غير معروف . ففى القطن توجد آفات عديدة تتطلب مكافحتها بحجوم قطرات مختلفة . لذلك فإن الأثر الباقي لمدة أيام أو لعدة أسابيع قد يغطي هذه الفجوات .

وتقدير حجم القطرات وتوزيعها على المهدف هو محور دراسات مستفيضة منذ فترة طويلة عن طريق استخلاص اليرقات باستخدام صيغات الفلورسنت ، وكل هذه الدراسات أوضحت أن حجم القطرة الفعال أى اللازم لقتل الآفة غالباً لا يسلك على الأسطح الصناعية . وفى الماضى كان يعتقد أن القطرات الصغيرة عديدة الفائلة ومن الصعب الحصول عليها ، ولا تقتل الآفة بل تلوث الجو . ومن ثم تميل في مجال مكافحة الآفات ولكن الدراسات الحديثة أوضحت العكس تماماً حيث تؤكد أن القطرات الصغيرة هي المسؤولة عن قتل الآفة ، أما الكبيرة فهي التى تلوث البيئة . لذلك فإنه في حقول القطن يجب أن يتراوح حجم القطرات ٧٥-١١٠ ميكرون وهذا يمكن تحقيقه بواسطة البشائير التى تدار بالكهرباء في الطائرات إذا ضبعت سرعتها بحيث تكون ٧٠٠٠ - ٩٠٠٠ لفة والميكرون AU - ٣٠ عند سرعة طيران ٩٥ كيلو متر/ ساعة ، وزاوية blade ٣٥٪ تغطي سرعة دوران مقدارها من ٧٠٠٠ - ٨٠٠٠ لفة وهذه تحقق حجم ٨٠ - ١١٠ ميكرون .

وقطرات بهذا الحجم غالباً ما تكون جسيمات ذات كتلة صغيرة وهى تفقد وبسرعة أى عزم تكون قد اكتسبته من دوران الشبوري ، كما أن التيارات الدوامية التى تنتج من مرور الطائرة في الهواء لا تستمر طويلاً ، كما أن لزوجة الهواء الهادىء الموجود حولها تقل في الحال وتلطف من اللوامات . وبعد ذلك تصبح القطرة حرة وتسقط متأثرة بعاملين اثنين فقط هما سرعة الرياح السائدة والجاذبية الأرضية . وهذه القوى تحدد نقطة الاستقرار كما تسبب انتشار الجسيمات فوق مساحة الرش .

وهناك كثير من التساؤلات التى مازالت في حاجة إلى إيضاح . وعلى سبيل المثال لا الحصر لو تمكنا من إنتاج جسيمات ذات حجم مناسب فكيف ستصل هذه الجسيمات إلى محطة الوصول النهائية (المهدف) ؟ وهنا يستدعى في البداية معرفة ما يحدث للقطرة بعد خروجها من أجهزة التوزيع (البشائير) ففى الـ ULV الجليد تكون القطرات غير متطابقة . ومن ثم لن يتغير قطرها كثيراً خلال طيرانها وحتى وصولها للمهدف . ومثل هذه الجسيمات ستكون ذات كتلة صغيرة ، ومن ثم تفقد وبسرعة العزم الذى اكتسبته من دوران الشبوري . كما أن اللوامات التى تنتج من مرور الطائرة خلال الهواء لن تستمر طويلاً . وتنطلق قطرات الرش تحت نظام الضغط الحادث من مرور الطائرة في الهواء وتستقر على السطح تبعاً لسرعتها وعلاقتها بالضغط . ومن ثم فإن تأثير الضغط الهوائى على سقوط القطرات من على المهدف سيؤثر فقط على القطرات الكبيرة الحجم (٥٠٠ ميكرون أو أكثر) . أما القطرات الصغيرة التى تخرج من أى مكان في الطائرة ستظل في الهواء

وتنتشر بواسطة ، ثم تسقط بسرعة تتوقف على كتلتها . وهذه الجسيمات الدقيقة تكون سحابة الرش ولا تتأثر بالعوامل الأخرى . وهذه السحابة تنتشر على عرض الرش بواسطة حركة الهواء . ولا يتأثر مكان الوصول النهائي للقطرات بما إذا ما كانت السحابة ناتجة من بشبوري مفرد أو من عدة بشابير . وهنا يجب أن نعرف أن البشابير هى أجهزة إنتاج القطرات فقط ، لذلك فإن عددها أو أماكن وجودها على الطائرة لن تؤثر على تغطية الهدف وبعد ذلك ستوزع السحابة مع الرياح ولمسافة تتوقف على الارتفاع الذى خرجت عليه القطرات .

ولقد ثبت كذلك أن عرض الرش لا يتوقف على طول ال boom ، أو طول جناح الطائرة . وتبعاً لهذه الحقيقة فإن الطراز (Piper super Gub) ذا الأربعة بشابير يمكن أن يرش عرض ٦٠ — ٩٠ متر بسهولة .

وبزيادة كمية المادة الكيميائية تغطى الطائرة الصغيرة إمكانات أكبر فى معاملة المساحات الكبيرة . وعلى سبيل المثال فإنه بالطرق التقليدية إذا أريد معاملة ٤٠٠ هكتار بمعدل ٣٠ لتر/هكتار ، فإن الكمية اللازمة لتغطية هذه المساحة هى ١٢٠٠٠ لتر من السائل ، بينما فى طريقة ال ULV يمكن معاملة نفس المساحة بنفس الكمية ٢,٥ لتر/هكتار تحتاج إلى ١٠٠٠ لتر من السائل وهذا يوفر ١١٠٠٠ لتر . كما يمكن القول بأن الرش التقليدى يحتاج لـ ٢٤ مرة ملاء ، أو طلعة بينما بال ULV تحتاج فقط لمرتين مما يوفر الوقت والوقود والجهد .

وطبقاً لكل هذه الاعتبارات فإن حجم القطرات الأمثل لأنواع المعاملات المختلفة يكون كما يلى :

- ١ — لمكافحة الحشرات البالغة من البعوض وذباب Tsetse يتراوح الحجم من ١٠ — ٣٠ ميكرون .
- ٢ — لمكافحة يرقات البعوض فإن حجم القطرات الأمثل يجب أن يتراوح من ٥٠ — ٦٠ ميكرون .
- ٣ — لمكافحة الجراد والنمل يتراوح الحجم من ٣٠ — ٦٠ ميكرون .
- ٤ — لمكافحة حشرات الغابات يكون الحجم من ٢٠ — ٦٠ ميكرون .
- ٥ — لمكافحة آفات المحاصيل الحقلية يتراوح من ٨٠ — ١٢٠ ميكرون .
- ٦ — فى الرش بال ULV الأرض يتراوح الحجم من ٦٠ — ٩٠ ميكرون .
- ٧ — بالنسبة للمبيدات الجهازية يجب أن يزداد حجم القطرات قليلاً نظراً لحوث انتقال للمادة الكيميائية فى النبات .

لو استخضمت الحجم السابق فى الرش بال ULV فإن أخطار الانتثار تبدو متساوية أو أكبر قليلاً عن الرش التقليدى ، مما يتطلب إجراء عمليات مكافحة تحت الظروف المناسبة من العوامل الجوية مثل الرياح التى يجب أن تقل عن ٤ — ٥ أمتر/ثانية . وفى الحالات التى تكون فيها كثافة القطرة غير كافية للحصول على مكافحة جيدة كما فى حالة المبيدات الفطرية حيث نجد أن حجم القطرات يجب

ألا ينقص عن القيم الموضحة أعلاه، ولكن يجب زيادة حجم الرش، مما يؤدي إلى زيادة عدد القطرات في وحدة المساحة.

Dispersal and Deposition

(ب) انتشار أو توزيع الصاق القطرات

والآن وبعد العرض السابق فإن الصورة الموجودة في مكان المعاملة تتمثل في وجود سحابة من الجزيئات الصغيرة تتحرك بعيداً تحت الرياح Raining out لمسافة تتوقف على السرعة النهائية. لو تصورنا قطرة كبيرة ٢٥٠ ميكرون انفردت مباشرة على نبات قطن صغير أو أرز أو محصول رأسى، ثم توجهت رأسياً ولأسفل، فإن القطرة تهد أن ٦٠٪ من الأرض تحت الرش مجرد أرض، لذلك فإن فرصة سقوط هذه القطرة على الأرض أكبر كثيراً من سقوطها على سطح النبات. ومن جهة أخرى لو كانت القطرة متناهية في الدقة ٧٠ ميكرون مثلاً فإنها تحمل بالرياح وتقرب من النبات بزاوية ضيقة جداً، وهنا تواجه القطرة كل المجموع الخضرى، لذلك فإن فرصة سقوطها على النبات أكبر من الأرض. وحيث إن القطرات الكبيرة كلها تسقط رأسياً فإنها تتجمع على السطوح الأفقية والعكس صحيح. ومن المعروف أن معظم المحاصيل تعتبر أهدافاً رأسية أكثر منها أفقية. والآن فإن القوتين اللتين تؤثران على القطرات الموجودة في الجو معروفة، ويمكن قياسها وهما سرعة الرياح العرضية Cross Wind Velocity والسرعة النهائية. وهذه النقطة نظرية بحتة لأن القطرة يمكنها أن تتجمع على أى عوائق رأسية عند مرورها في اتجاه الهدف، أو نعيد عن طريقها بواسطة الدوامات الهوائية وتسقط بعيداً عن الهدف. والمعادلة التالية مناسبة جداً للقطرات ذات القطر حتى ١٠٠ ميكرون:

$$D = \frac{HxU}{V}$$

حيث D هي نقطة الالتصاق بالمتر تحت الرياح ورأسياً في اتجاه الهدف وتحت نقطة الانطلاق. أما H فهي تمثل الارتفاع الذى حدث عنده الانطلاق بالمتر، أما U فهي تمثل سرعة الرياح بالمتر/ثانية، والـ V تمثل السرعة النهائية للقطرة الموجودة معبراً عنها متر/ثانية. وعلى هذا الأساس لو أردنا تغطية عرض رش Swath مقداره ٤٠ متر. وحجم القطرة V.M.D يساوى ١٠٠ ميكرون فإن $D = 40, 27 = V$. وذلك لأن ١٠٠ ميكرون تمثل سرعة قطرة ٢٧ سم/ثانية ولذلك فإن $HxU = 10,8$ أو ١١,٠ ومن هنا وضع الجدول والعلاقة الموضحة كما في جدول (٦ - ٤).

ويكون معلوماً أن ناتج ضرب الـ HxU يكون ثابتاً Constant، ومن ثم فإن المشتغل بالرش يمكنه أن يضبط ارتفاع الطيران بسرعة الرياح لكي يجعل الـ D ثابتة لحد ما عند ٤٠ متر.

وجداول (٦-٥) قد يساعد في تقدير قيمة الـ V

وفي السودان عام ١٩٧٥ أوضح فريق شركة «سيا - جابجى» أن حجم القطرات الأقل من ٦٠ ميكرون التي تسقط فعلاً على الهدف وهو يرققات دودة اللوز الأمريكية في حقول القطن لا تخضع لهذه المعادلة $Xm = \frac{H}{Zbi}$ من حيث HxU لذلك اقترح هذا النموذج

جدول (٤ - ٦) : العلاقة بين سرعة الرياح وارتفاع الطيران .

ارتفاع الطيران بالمتر	سرعة الرياح (متر/ثانية)
١١,٠	١
٥,٥	٢
٣,٦٦	٣
٢,٧٥	٤
٢,٢٠	٥
١,٨٣	٦
١,٥٧	٧
١,٣٧	٨
١,٢٢	٩
١,١٠	١٠

جدول (٥ - ٦) : العلاقة بين حجم القطرات والسرعة النهائية .

السرعة النهائية (سم/ثانية)	حجم القطرات بالميكرون
١,٢٠	٢٠
٤,٧٥	٤٠
١٠,٢٠	٦٠
١٧,٥٠	٨٠
٢٧,٠٠	١٠٠
٣٥,٥٠	١٢٠
٤٤,٥٠	١٤٠
٥٣,٦٠	١٦٠
٦٢,٥٠	١٨٠
٧٠,٠٠	٢٠٠
٩٤,٠٠	٢٥٠
١١٥,٠٠	٣٠٠
١٢٩,٠٠	٣٥٠
١٦٣,٠٠	٤٠٠

حيث H = ارتفاع انفراد القطرات .

$b = 0.77$ ثابت

i = كثافة اللوامات والتي تتأثر بالرياح وثبات الظروف الجوية .

x_{m} = أقصى مكان للاستقرار عند زاوية رياح مقدارها 90° .

والرقم الدقيق لـ (i) في الجو القريب من الأرض حوالي $1+$ وهذا النموذج يصلح في حالة القطرات الصغيرة (الأقل من 50 ميكرون) ، والتي تتأثر سرعتها النهائية كثيراً بواسطة اللوامات . ولقد وجد أنه للحصول على الالتصاق والاستقرار المطلوب ، فإن (H) عندما تقل يجب أن تقل (i) كذلك والعكس صحيح .

(ج) الميكنات الخاصة بجهيزات الـ ULV)

كما سبق انضح أن عمليات رش الـ ULV تتطلب رشاً دقيقاً جداً (أى قطرات دقيقة جداً) . ومن المعروف أن مساحة سطح القطرات الصغيرة تكون كبيرة بالنسبة للحجم ويمكن تحديد مساحة السطح بالعلاقة الآتية : $S = 4\pi r^2$ وحجم القطرة تحدد بالـ r^3 $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ ومن هنا فإن النسبة

$$\frac{S}{V} = \frac{3}{r}$$

وهذه المعادلة توضح أنه كلما نقص قطر القطرة ازدادت النسبة $\left(\frac{S}{V}\right)$ وهذا يوضح أن معدل تبخير قطرات الرش يزداد كلما صغرت القطرات . ومن ثم فإن المذيب المستخدم في تجهيزات الـ ULV يجب أن يكون معدل بخره بطيئاً أو قليلاً لأنه لو استخدم مذيب شديد التطاير في سوائل الـ ULV لكان معدل بخره من القطرات الصغيرة عالياً جداً . ومن ثم فإن القطرات الناتجة ستكون في حجم قطرات الأيروسول حيث تظل معلقة في الجو كما لو كانت مسحوق تعفير دقيق جداً لا يسقط . ولهذا يجب أن يستبعد الماء تماماً من تجهيزات الـ ULV ، وكذلك فإن المذيب ذا البخار البطيء عامل مهم جداً في عملية التجزئة Atomization . والبخار يسبب نقصاً في درجة الحرارة ، وهذه مع بخار المذيب تسبب تكوين بللورات على البشورى خاصة في حالة البشاور الدائرية .

ويبدو أن المشاكل المتعلقة بالمذيب غير موجودة في الميكنات السائلة لأن المادة الفعالة يحتمل أن تستخدم بدون تخفيف ، ولو أن استخدام المواد غير المخففة محدود جداً لأن التغطية المتجانسة الكافية تتطلب كمية معينة من السائل . وفي معظم الأحيان تكون أكبر من كمية المادة النقية لأن متطلبات التغطية تتأثر بالعديد من العوامل ، مثل : طبيعة وحركة الآفة المراد مكافحتها ، وكثافة المجموع ، وكيفية عمل المبيد . وعلاوة على ذلك .. فإن العديد من المبيدات السائلة تكون لزجة وهي تعتبر ميزة غير مرغوبة ، خاصة عندما تتطلب العملية تجزئة السائل إلى قطرات صغيرة جداً . أما في الميكنات الصلبة فإن استخدام المذيبات يكون ضرورياً والمذيب المناسب يتوفر فيه ما يلي :

١ — أن تكون له درجة تطاير بسيطة .

٢ - أن تكون له المقدرة على إذابة المبيد .

٣ - أن يكون ذا لزوجة بسيطة .

٤ - ألا يضر بالنبات المرشوش .

٥ - يجب أن يقبل الخلط مع المبيدات .

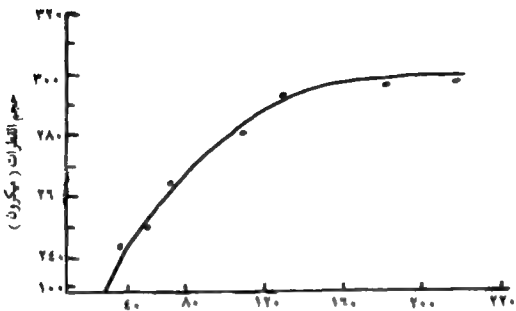
وجداول (٦ - ٦) يوضح مدى صعوبة الحصول على مذيب مناسب للرش بالـ (ULV) .

جدول (٦ - ٦) : العوامل المحددة لصلاحية المذيب في مستحضرات الرش النهائي في الصفر (ULV) .

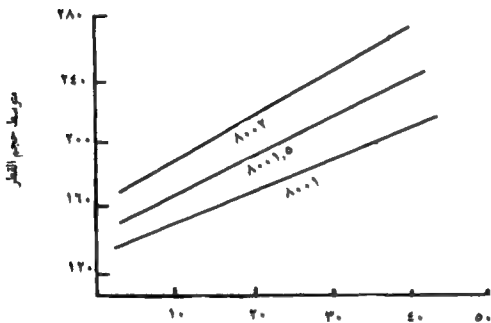
المذيب	قوة الإذابة	التطاير	اللزوجة	التأثير العابر على النبات
١ - الأبيروكربونات العظيمة ذات التفلان المنخفض مثل الزيلين والفاثا	جيد	مرتفع	منخفض	منخفض
٢ - الأبيروكربونات العظيمة ذات التفلان العالي مثل Iranolin KEB	جيد	منخفض	منخفض	مرتفع
٣ - الأبيروكربونات الأفيانية مثل الكوروسين	غير جيد	متوسط	منخفض	منخفض
٤ - الكحوليات ذات التفلان المرتفع (توتاتول)	متوسط	منخفض	منخفض	مرتفع
٥ - الكيتونات مثل السيكلوهكسان	جيد	مرتفع	منخفض	متوسط
٦ - مبيدات خاصة مثل زيت الصنوبر والتراتين	جيد	منخفض	منخفض	مرتفع
٧ - زيت الحشرات مثل زيت القطن والخروع	غير جيد	منخفض	مرتفع	منخفض
٨ - الجليكولات والجليكول	متوسط	منخفض	منخفض	منخفض
٩ - المذيب الموزجى للـ ULV	جيد	منخفض	منخفض	منخفض

وفي تجربة مكافحة الجراد أشار Sayer إلى أن الدليلين عندما استخدم مع المبيدات Dutrex-3 ، Dutrex 55 ، Dutrex 130 والـ Iranolin ، كانت هذه المبيدات جميعها قليلة التطاير وأعطت تغطية جيدة . وفي التجارب العملية اتضح أن الـ Dutrex-3 وحده سبب ضرراً بسيطاً لأوراق نباتات القطن ، ولكن عندما خلط مع مذيب منخفض له نفس درجة الضرر أحدث ضرراً ملحوظاً . وعند خلطه بمبيد الديمكرون ذى المقدرة على إحداث ضرر بسيط سبب حرق الأوراق تماماً ، وهذا يدل على أن بعض المبيدات عند خلطها تسبب أضراراً جسيمة عما لو استخدمت بمفردها . ومن المعروف أن التطاير واللزوجة من أهم العوامل المؤثرة على تجهيز مستحضرات الـ ULV وشكل (٦ - ١) يوضح أهمية اللزوجة على حجم القطرات . وشكل (٦ - ٢) يوضح العلاقة بين اللزوجة والـ V_{md} متوسط حجم القطر (Volume mean diameter) . ويجب تماشى حدوث تبلور للمبيد بعد تطاير المذيب على البشائر لذلك يجب مراعاة التطاير الخاص بالمذيب ودوره الهام والمحدد لكفاءة تجهيزات الـ ULV .

ولقد اختبرت مجموعة من المبيدات من حيث مدى صلاحيتها للرش بالـ ULV حيث اخذ في



شكل (٦ - ١) : العلاقة بين الموزجة وحجم القطرات .



شكل (٦ - ٢) : العلاقة بين الموزجة ومتوسط حجم القطرات .

الاعتبار معدل الفقد بعد ٧ ساعات والوقت الذى عنده يفقد أو يتبخر ٣٠٪ من المذيب .
جدول (٦ - ٧) : العلاقة بين نوع المذيب ومعدل فقد مستحضرات الرش المتاحة في الصفر (ULV) .

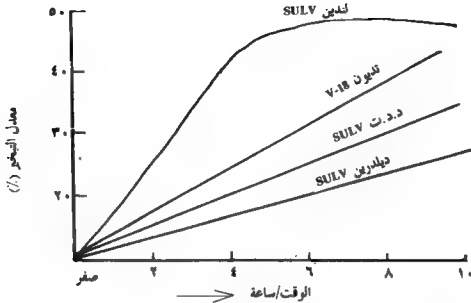
معدل الفقد بعد ٧ ساعات	الوقت الذى يفقد عنده ٣٠٪ من المذيب	
١٠٠	١٠ دقيقة	الأيروبوباتول
١٠٠	٣٠ دقيقة	الزيلين
١٠٠	١ ساعة	السيكلوهكسانون
١٠٠	١ ساعة	المذيبات النافثينية
١٠٠	١ ساعة	اليسولف
١٠٠	١,٥ ساعة	الـ White Spirit
٤٤	٢ ساعة	الكيروسين
٥٥	٣ ساعة	الدايمثيل فورماميد
١٠	٩٤ ساعة	البولى بيوتين
٢	—	ايرانولين KEB

ومن جدول (٦-٧) يتضح أن المذيبات المستخدمة في الرش التقليدى ، مثل : الزيلين والسيكلوهكسانون لا تقابل احتياجات مذيبات الـ ULV وكذلك الكيروسين لارتفاع درجة تطايره . ولكن البولى بيوتين والأيرانولين هى التى تفى بأهداف الـ ULV نظراً لمعدل تبخرهم البسيط والبطيء .
وشكل (٦-٣) يوضح ذلك .

Incremental spraying

٢ - الرش المضطرد في الزيادة

يعتبر هذا الاصطلاح أكثر ملاءمة من الـ ULV المنجرف drift حيث إن الجرعات السامة تتراكم على الهدف مع كل طلعة رش . وعلى سبيل المثال فإن الطائرة عندما تطير بحيث تغطي اتساع رش ٣٠ متر ، فذلك يعنى أن المسافة في الهواء بين مرور الطائرة ليست هى المسافة التى تغطي على الأرض . ونظراً لخلط القطرات بالدوامات الهوائية ، ولوجود القطرات الصغيرة ذات المدى الذى يسمح بالانجراف على الهدف D فإن المسافة التى تغطي تكون ثلاثة أمثال المسافة بين الطلعات أى تكون ٩٠ متر . لذلك فإن عرض الرش ٣٠ متر يستقبل فقط ثلث الجرعة بمرور الطائرة مرة واحدة . وبعبارة أخرى يتداخل عرض الرش مع عرضين آخرين بعد كل طلعة ، لذلك فإنه في



شكل (٦ - ٣) : العلاقة بين الوقت بعد المعاملة ومعدل التبخر

الـ ULV يكون اتساع الرش غير محدد كما في الرش التقليدي . وعليه .. فإن حامل العلامات (الأعلام) وظيفتهم فقط هي إرشاد الطيار حيث إن اتساع الرش يكون ٣ أمثال المسافة بين الأعلام . لذلك فإن أى سطح يكون عنده ٣ فرص لاستقبال المادة الكيميائية ، مما يؤدي إلى حدوث تجماس في التوزيع وحسن التساقط . أما في الرش التقليدي فإذا لم يضرب السطح نتيجة لمروء الطائرة مرة واحدة فلن تكون هناك فرصة لاستقبال السطح لأى كمية أخرى من المبيد في الطلعة الأخرى لأنه في هذه الطريقة لا يكون هناك انحراف أو تحرك جانبي للقنطرات بدرجة كبيرة . لذلك فإنه عند تقييم طريقة الرش ULV أو الطريقة التقليدية يجب ألا ترفع الأوراق الحساسة أو الشرائع الزجاجية بعد مشوار واحد فقط من الطائرة . ولكن للتأكد من أن جميع القنطرات قد تم استقبالها على الأوراق الحساسة يجب أن تجمع بعد ٤ طلعات على الأقل . وفي العادة فإن أى ورقة أو سطح يوضع على الأرض يجمع فقط القنطرات التي لم تصادف الهدف فيما عدا ميبدات الحشائش التي تستخدم قبل الانبات .

إن أحسن طريقة لملاحظة رواسب الرش تتم بإضافة صبغة الفلورسنت لمادة الرش ، ونحدد مكانها في الظلام أثناء الليل أو في حجرة مظلمة . أما تغطية الرش يمكن تحذيقها بواسطة الكشف بلمبة الأشعة فوق البنفسجية . ويجب أن يكون الورق الحساس الذى يوضع على الهدف مسلوياً في مساحة السطح للهدف .

ومن أحسن الأمثلة على سلوك واستقرار القنطرات هو لعبة الأطفال المكونة من زجاجة بها صابون

سائل ويخط ، إذ تسلك الفقائيع نفس سلوك القطرة ذات ١٠٠ ميكرون . ولكن معلوماً أن العبرة هي الكفاءة البيولوجية الناتجة (التأثير على الحشرات) وليس عدد القطرات التي جمعت على الأسطح الصناعية . حيث إن كثافة توزيع القطرات يجب ألا تقل عن ١٠ قطرات لكل سنتيمتر مربع ، وهذا يتوقف على الطبيعة الكيميائية للقطرة وطريقة تأثيرها ونوع الآفة . وتختلف كثافة القطرات من قمة النبات إلى القاع وكذا في الاتجاه ، أو الجانب المواجه للرياح (أعلاه) ، أو تحت الرياح ومن السطح العلوى عن السطح السفلى . وفي الرش التقليدى فإن الفرق بين التساقط على السطح العلوى بالمقارنة بالسطح السفلى يكون مساوياً للنسبة ١٠ : ١ بينا هذا الفرق لا يكون بهذه الضخامة في الـ ULV .

رابعاً : الخواص الطبيعية مخلفات الرش بالـ ULV على الأهداف الحيوية

في الرش التقليدى فإن سائل الرش يحتوى على كمية كبيرة من الماء ، حيث تنتشر وتذوب فيها المادة المستحلبة والمواد الناشرة والمبللة . وفي النهاية فإن المبيد يكون موجوداً كوسط منتشر دقيق ، أى وسط صلب في حالة المساحيق القابلة للبلل أو في صورة وسط سائل في حالة المستحلبات أو المحاليل . أما في الـ ULV فإن سوائل الرش يوجد بها المبيد في صورة محلول حقيقى محملاً في زيت أو يرش المبيد في بعض الأحيان كما هو . وبما لا شك فيه أن هذه الاختلافات في صور المبيد تؤدي بالتالى إلى تأثيرات على سلوك قطرات الرش على الهدف البيولوجى . ومن ثم فإن الخواص الطبيعية للمبيد في مخلفات الرش تتأثر بشدة . وبعد تساقط قطرة الرش على الورقة يفترض أن تأخذ القطرة شكل معين عند انتشارها على سطح الورقة . ففي الرش التقليدى . فإن سائل الرش من حيث إنتشاره يتوقف على صفات وطبيعة الورقة نفسها . ففي حالة الأوراق المائية تنتشر القطرة على صورة فيلم رقيق ، بينما تأخذ القطرة شكلاً كروياً Spherical على الأوراق الزيتية . وبالطبع يحدد درجة انتشار القطرة على الورقة بواسطة زاوية التماس Contact angle وهى الزاوية التى تقع بين السطح الصلب و تماس القطرة كما في شكل (٦-٤)



شكل (٦ - ٤) : العلاقة بين زاوية التماس وانتشار المبيد على السطح .

وبالطبع فإن انتشار الزيوت على أسطح الأوراق الناعمة يكون أحسن من انتشار المحاليل المائية . جنول (٦-٨) يؤكد هذه الحقيقة :

وهذا الجنول يوضح أهمية مستحضر المبيد على زاوية التماس ، وبالتالى انتشار المركب على سطح الأوراق المعاملة فأملح الأمين ٢ تحتوى محاليلها على مواد سطحية ، وبالتالى فإن زاوية تماسها

مرتفعة . أما المستحلب فيحتوى على مواد ذات نشاط سطحي تقلل من زاوية التماس لجذ ما بينا مستحضرات الـ ULV الخاصة كونت فيلماً رقيقاً مع الانتشار بزاوية تماس صفر

ولقد درس تأثير صورة المركب على ثباته على الأوراق المعاملة بالملاثيون . ويتضح من جدول (٦ - ٩) أن الـ ULV أكثر ثباتاً من المحاليل الزيتية والمستحلبات المائية .

جدول (٦ - ٨) أهمية مستحضر المبيد وتأثيره على زاوية التماس .

زاوية التماس		المركب والمستحضر
2,4-D	2,4,5-T	
١٠٤	١٠٩	مستحلب البيوتيل إستر
١٤٨	١٤٥	محلول أملاح الأمين
صفر	صفر	مستحضر ULV Special للبيوتيل إستر

جدول (٦ - ٩) : تأثير فترة ما بعد المعاملة على مخلفات مستحضرات الملاثيون على نباتات اللوبيا

مخلفات الملاثيون (ميكروجرام/سم ^٢) على أوراق اللوبيا			الوقت بعد المعاملة
ULV	محلول زيتي	مستحلب مائي	
٦,٢	٥,٢	٤,٥	١ - ٢ ساعة
٤,٠	٢,٩	٢,١	يومان
٢,٦	٠,٦	٠,٥	٤ أيام
١,٢	٠,٠٨	٠,٠	٨ أيام
٠,٦	٠,٠		١٢ يوماً
٠,٣			١٦ يوماً

كما ثبت شدة فعالية الـ ULV عن الصور الأخرى كما في جدول (٦ - ١٠) .

خامساً : التعليمات التنفيذية للرش بالطائرات في مصر

أصدرت الإدارة العامة لشئون الجراد والطيران الزراعى بوزارة الزراعة المصرية مجموعة من التعليمات التنفيذية لمديريات الزراعة حتى يتسنى اتباعها لتنفيذ أعمال الرش بالطائرات بالطريقة الصحيحة . وأهم هذه التعليمات ما يلى :

جدول (٦ - ١٠) : الفعالية النسبية لمحضرات المبيد الحشرية ضد انخفاض البقول المكسيكية .

% موت على حشرة انخفاض البقول المكسيكية			
الفترة بعد المعاملة (يوم)	ULV	محلول زيتي	مستحلب مائي
١	٨٢	٨٥	٨٥
٣	٩٢	٧٤	٥٢
٤	٩٠	٥٠	٤٠
٦	٧٣	٣٥	١٥
٩	١٠٠	صفر	صفر
١٤	١٠٠	-	-
٢٢	٩٥	-	-

(أ) المساحات الصالحة للرش بالطائرات

١ - يجب ألا تقل التجميعات القطنية التي تعمل فيها الطائرات الثابتة الجناح عن ٢٠ فداناً خالية من العوائق . ونؤكد هنا على أهمية العمل بجديّة على إزالة الأشجار والعوائق التي تتخلل التجميعات القطنية وتعوق عملية الرش تنفيذاً للقرار الوزاري رقم ٤٧ لسنة ١٩٧٢ قانوني .

٢ - استبعاد المساحات التي تجاور أسلاك الكهرباء ذات الضغط العالي في حدود ١٠٠ متر إذا كان امتدادها مستقيماً ، و ٢٠٠ متر إذا كان امتدادها متعرجاً سلامة الطائرة والطيار .

٣ - استبعاد المساحات القطنية الداخلة في كردون القرى والعزب ، وتلك المجاورة للمنازل والواقعة في حدود ١٥٠ متر منها - وكذلك المساحات التي تتخللها العوائق (الأشجار - أبراج الحمام - أبراج الكهرباء - الأسلاك التليفونية .. إلخ) .

٤ - استبعاد المساحات القطنية بالقرى التي تبلغ حمولتها من النحل ١٠٠٠ خلية أفرنجية ، أو ٥٠٠٠ خلية بلدى على أن يجري رش المساحات المستبعدة بالآلات الزراعية في نفس يوم الرش بالطائرة أو اليوم التالي على الأكثر ، حتى لا تكون بؤراً للإصابة ، وتعمل على شدة الإصابة في الجيل التالي .

(ب) الإعداد اللازم لعمليات الرش الجوي

١ - إعداد وتجهيز مهبط الرش :

يراعى تنفيذ تعليمات الإدارة العامة لشئون الجراد والطيوان الزراعى لإعداد مهبط الرش طبقاً للعقود المبرمة مع الشركات العاملة ، وإعداد المهبط الرئيسى فى الوقت المناسب لاستقبال الطائرات .

ونود أن نشير هنا إلى أهمية اختيار مواقع مهبط الطائرات ، بحيث يخدم كل مهبط المساحات القطعية فى دائرة نصف قطرها ١٠ كم . ونظراً للصعوبات التى تواجه مديريات الزراعة فى الحصول على الأماكن المناسبة لأى سبب ، فقد أرسلت الإدارة إلى مديريات الزراعة قوى الشئون القانونية بإمكانية الاستيلاء على مثل هذه الأماكن طوال مدة العمل كمنفعة عامة ، وبالإيجار المناسب ، وذلك بقرار استيلاء من السيد المحافظ ، وبناء على طلب مديرية الزراعة . ولما كانت المساحات التى ترش على بعد أكثر من ١٠ كم من المهبط تحمل بمصاريف إضافية وتشكل عبئاً بالعملة الصعبة على مصاريف الرش ، فإنه يجب على مديريات الزراعة رش مثل هذه المساحات بالآلات الأرضية .

٢ - إعداد وتجهيز الخراطم المساحية :

ونوه هنا إلى أن معظم أخطاء الرش الجوى ترجع إلى عدم الدقة فى إعداد الخراطم المساحية التى تسلم للطيوار للعمل بمقتضاها . ومن ناحية أخرى .. فإن الشركات ترفض التعويض عن الحوادث والتلفيات الناجمة عن أخطاء هذه الخراطم ، أو عدم توضيح العوائق (أسلاك الضغط العالى — أسلاك التليفونات .. إلخ) .

— طبيعة التجميعات وأشكالها ومساحتها ، مع مراعاة نسب التجميعات لبعضها عند الرسم .

— توضيح العوائق الموجودة ، مثل : أسلاك التليفونات ، وخطوط كهرباء الضغط العالى وأبراجها .. إلخ ، حتى يتفادها الطيوار ، منعاً لوقوع الحوادث ، وحفاظاً على سلامته .

— توضيح الأماكن الممنوع رشها ، مثل : المناحل ، وأبراج الحمام ، والعزب ... إلخ .

(جـ) الجهاز الوظيفى الخاص بأعمال الطيوان الزراعى بالمحافظات

١ - يختص قسم الطيوان الزراعى بالآتى

— الإشراف وتنفيذ التعليمات الخاصة بالرش بالطائرات .

— اختيار المهابط ، والإشراف على إعدادها للاستعمال فى الوقت المناسب .

- توقيع التجميعات القطنية على خرائط المراكز توقيعاً صحيحاً .
- إصدار أوامر التشغيل للبدء في الرش ووفقاً لأوامر المسؤولين بالمديرية .
- تنفيذ بنود التعاقد التي تخص المديرية .
- متابعة مدى التزام الشركات القائمة بالمعهد على تنفيذ بنود التعاقد .
- إعداد شهادات الأداء قبل اعتمادها من جهات الاختصاص ، وإرسالها إلى الإدارة العامة لشئون الجراد والطيран الزراعى فور اعتمادها .
- الاشتراك في معانة الحوادث ومخالفات الرش — وتذليل الصعوبات التي تواجه أعمال الرش الجوى .
- التأمين على العمال المحليين التابعين للشركات بإحدى شركات التأمين المصرية ، وعلى حسابها الخاص ، والتأكد من قيام الشركات بتوفير الملابس الواقية من المبيدات لعمال الخلط في المهابط قبل بداية العمل .
- ترتيب سرعة نقل المصابين بحوادث التسمم أو حوادث أخرى للعاملين في المهابط مع تفتيش الزراعة .
- ٢ — لجنة الإشراف على المهبط :

- تشكل وفقاً للتعليمات التنفيذية للطيران الزراعى . وأهم مسئوليات هذه اللجنة :
- (أ) ضمان وصول الجرعة المقررة للقدان ، لهذا تجب مراعاة الآتى :
- فحص المبيدات الواردة للمهبط مع تخزينها بعيداً عن أشعة الشمس .
 - مراقبة عملية الخلط ، والتأكد من ضخ محلول الرش إلى حزان الطائرة بالحجم المقرر للطلعة الواحدة .
 - فحص البشابير ، والتأكد من عدم وجود بشابير مسلوذة ، واختيار معدل تصرف المحلول من البشابير ، مع التنبيه على الميكانيكى بتنظيف البشابير كل طلعتين أو ثلاث على الأكثر .
 - (ب) تنظيم العمل لحسن الأداء والمتابعة :

- إعداد خط سير العمل اليومي للطائرة بالاشتراك مع الطيار في اليوم السابق للرش ، على أن تحدد تجميعات كل طلعة على حدة ، ويرقم عند الطلعات بمعرفة الطيار ، بحيث يكون عدد الطلعات اليومية للطائرة يغطى أداؤها اليومي وأكثر ، مع ضرورة توقيع خط السير من الطيار ، حتى إذا خالف خط السير يمكن للوزارة توقيع الغرامة المقررة في العقد . ويبلغ خط السير إلى مفتش الزراعة بالمركز ، ووكيل المكافحة ، وضابط الاتصال ، ولجنة الرقابة الأرضية ، وكلنا مندوب النحلة لحماية النحل حسب التعليمات ، ومفتش يطرئ المنطقة لانتخاذ الاحتياطات الوقائية اللازمة .

— تلقى ملاحظات الرقابة الأرضية أولاً بأول ، وإخطار الطيار بها للعمل على تلافيها . ويتوقف هذا على كفاءة ضابط الاتصال ، مما يحتم توفير انتقال له (موتوسيكل) .

— إيقاف الرش إذا زادت سرعة الرياح عن ١٣ كم/ساعة ، أو قلت نسبة الرطوبة النسبية عن ٥٠٪ ، أو زادت درجة الحرارة عن ٣٥ م° . ويستدل على ذلك بأجهزة القياس المختلفة . ويمكن الرجوع للطيار لمعرفة سرعة الرياح إذا لم تتوفر أجهزة القياس الخاصة بها .

— استلام تقرير يومي من الطيار موضحاً به المساحة التي تم رشها ، والمساحات التي تعذر رشها ، ومطابقة هذا التقرير على تقرير الرقابة الأرضية ، علماً بأنه في حالة وجود مخالفات في عملية الرش طبقاً لتقرير الرقابة الأرضية بأنه يتحتم تبليغها كتابة إلى رئيس الطيارين خلال ٤٨ ساعة من عملية الرش ، حيث إنه لن ينظر إليها بعد انقضاء هذه المدة طبقاً للعقد .

— اتخاذ إجراءات رش المساحات التي تعذر على الطيار رشها بالوسائل الأرضية في نفس اليوم أو اليوم التالي على الأكثر .

(ج) لجنة المراقبة الأرضية :

وتشكل حسب التعليمات التنفيذية للطيران الزراعي . وأهم مسؤوليات هذه اللجنة الآتي :

- ١ — متابعة كفاءة عمليات الرش ، ولهذا يجب أن تراعى هذه اللجنة الآتي :
 - التأكد من وضع الأعلام في المناطق التي سترش بعرض مجر الرش التي تبلغ به المديرية على ضلعين متعامدين من التجميعة على شكل حرف L ، ويوضع العلم من البداية على بعد يعادل نصف عرض مجر الرش والأعلام التالية على أبعاد عرض مجر الرش الفعلي ، على أن تنزع هذه الأعلام عقب الرش مباشرة ، حتى لا يقع الطيار في خطأ تكرار رشها مرة أخرى .
 - التأكد من ارتفاع الطائرة أثناء الرش ، والذي يجب ألا يقل عن مترين ولا يزيد عن ٣ أمتار بين حامل البشابير وسطح النباتات .
 - إخطار رئيس المهبط بأية ملاحظات عن عملية الرش للعمل على تلافيها مع الطيار .

— إعداد تقرير يومي عن الرش طبقاً للنموذج المعد لذلك ، على أن يبلغ هذا التقرير إلى رئيس المهبط ، حتى يمكن مطابقته على تقرير الطيار ، وبالتالي التبليغ عن أية

مخالفات في المدة المحدودة ، ووفقاً لما سبق الإشارة إليه مع إعداد بيان بالمساحات التي تعمل رشها في كل تجميعة ، وعمل ترتيب رش هذه المساحات بالآلات الأرضية في نفس اليوم أو اليوم التالي على الأكثر .

— التأكد من ملائمة سرعة الرياح ، وإخطار لجنة المهبط لإيقاف الرش إذا زادت سرعة الرياح عن ١٣ كم/ساعة .

— وضع أعلام مميزة على حدود المراكز والمخاضات ، حتى يتعرف الطيار على حدود مناطق العمل .

٢ — تنفيذ الاحتياطات الوقائية لسلامة الإنسان والحيوان :

— التنبيه مشدداً ، مع التأكد من عدم تواجد الأولاد أو الزراع أو الحيوانات في الحقول التي ترش ، وعدم تغذية المواشي على النباتات والحشائش المرشوشة لمدة ثلاثة أسابيع على الأقل .

— توعية الأهالي بعدم التعرض للظواهر أثناء الرش بالقذف بالطوب حفاظاً على سلامة الطائرات والطيارين ، ولتحمل الدولة تعويضات الشركات على التلفيات التي تنجم من ذلك .

— وضع إعلام ذات لون أحمر على المناحل وأبراج الحمام والأماكن الممنوع رشها ، حتى يتفادها الطيار .

الصعوبات التي تواجه الاستخدام الأمثل للرش الجوي

أثبتت الدراسات التطبيقية في مجال استخدام الرش الجوي أن هناك ثلاثة عوامل رئيسية تؤثر على نتائج مكافحة الآفات الزراعية ، وهي :

- ١ — اختيار المبيد المناسب .
 - ٢ — الاستخدام السليم لهذا المبيد .
 - ٣ — تحديد التوقيت الأمثل لإجراء عملية مكافحة .
- ولقد لوحظ في السنوات الماضية أن هناك العديد من المبيدات ذات درجة عالية من الفاعلية لبيولوجية ، لكن سرعان ما تتدهور فاعليتها في القضاء على الآفات ، وذلك يرجع لعدة أسباب خاصة بقصور الاستخدام الأمثل لرش المبيدات بالطائرات ، وهي :

- ١ — كثرة العوائق المنتشرة بشكل متزايد وعشوائى في الحقول ، ابتداء من (أسلاك الضغط العالي والمتوسط) والأشجار العالية — النخيل وبعض المباني المجاورة للحقول .
- ٢ — صغر حجم التجميعات المراد رشها ، ويرجع ذلك لصغر الحييزات ، وعدم الالتزام بالدورة الزراعية ، حيث ينص عقد وزارة الزراعة مع جميع الشركات العاملة بالرش

نظريًا ، على ألا تقل المساحة المراد رشها عن ٢٠ فدانًا ، حيث إن متوسط سرعة تشغيل الطائرات ثابتة الجناح العاملة في رش القطن يتراوح من ١٤٠ - ١٦٠ كم/ساعة . وهناك صعوبات في تطبيق هذا البند في العقد ، حيث يتعملاً رش تجميعات تصل إلى ٥ أفدة ، مما يسبب عدم انتظام توزيع القطرات توزيعاً متجانساً ومنظماً ، بل وانحراف معظم المبيدات نحو محاصيل أخرى ، مما يعرض البيئة لأخطار التلوث بالمبيدات .

٣- عدم تقيد الطيار بالارتفاع المحدد للرش ، وهو ٣ م نتيجة الظروف الصعبة المشار إليها في البندين ١ ، ٢ ، مما ينعكس أيضاً على كفاءة عملية المكافحة ، وكفاءة توزيع القطرات .

٤ - نتيجة لعقبات متنوعة تمر بها كل من شركة الطيران ومديريات الزراعة في التنفيذ على سبيل المثال :

- (أ) عدم توفر وقود .
- (ب) عدم توافر مبيدات لسبب أو آخر .
- (ج) كثرة سرعة الرياح عن المعدل المطلوب .
- (د) دخول مناسبات (أعياد - إجازات) .
- (هـ) تأخير ترخيص الطيارين بالطيران ، خاصة في الرشة الأولى .

لكل هذه الأسباب تعمل الشركة بالاتفاق مع مديرية الزراعة على ضغط برنامج الرش ، حتى ينتهى في فترة الـ ١٢ يوماً المحددة بالعقد ، وذلك على حساب عمل الطائرات والطيارين بعدد ساعات أكثر من اخذت كتعليمات الطيران المدني وهى ٤ ساعات/ يوم رش للطيار بطائرة تعمل مواد كيميائية سامة ، حيث إن زيادة ساعات العمل عن ذلك تعتبر إجهاداً واقعاً على الطيار من الممكن أن يؤثر على سلامته ، وسلامة الطائرة ، وسلامة عملية المكافحة نفسها ، حيث يدخل الطيار في ساعات عمل تكون درجة الحرارة فيها أكثر من ٥٣°م ، مع انتشار تيارات الحمل الصاعدة من التربة التى تعمل على ارتفاع الضغط البخارى للقطرات ، فتقل أحجامها وأعدادها اللازمة للإبادة ، ولا يصل في بعض الأحيان من غطاء الرش بالذات في الوجهة القبل إلا نسبة ١٠٪ فقط على النباتات ، والباقي فاقد بالانحراف والتبخير .

٥ - عدم وضع الأعلام لتحديد عرض مجر الرش الفعال Effective swath width وإذا وضعت توضع على مسافات مخالفة للعرض المتفق عليه في المعايير ، ويكون من نتيجة ذلك تضليل الطيار ، وعدم تحديد المنطقة بين كل حجرة وأخرى ، مما يتسبب عنه ترك أشربة من

الحقول لا يصل إليها رش ، أو تصل إليها جرعات أقل من مجتة ، وتكون يؤر إصابة لديدان اللوز وديدان ورق القطن ، أو وجود أشرطة مرشوشة مرتين Over dose قد تسبب حرقاً للنباتات وخسارة للمبيدات .

٦ — عدم تدريب رجال الرقابة الأرضية على الحكم السليم والعمل على كفاءة عملية الرش ، حيث تقتصر على الرؤية العينية للرش ، وكثيراً ما تخطئ .

٧ — أحياناً تضاف الأمدة إلى المبيدات المراد رشها في طلعة واحدة ، وأحياناً يحدث تفاعل بينهما يؤدي إلى انخفاض كفاءة كل من السماد والمبيدات معاً ، حيث تتكون المخليبات والأمدة الورقية من مواد معدنية ، ويسبب خلطها مع المبيد في ظروف الحرارة العالية انسداداً في القنوات المؤدية لأجهزة التجزئة نتيجة رواسب أو تفاعلات حدثت بين المركبات تعمل على تغيير الضغط ، وتسبب أعطالاً في طلمبة ضخ المحلول ، وتعوق تنفيذ البرنامج على أكمل وجه .

٨ — لا يجب استخدام مبيدات قابلة للبلل تحت نظام البشائير الهيدروليكية ، حيث إن أقطار فتحات البشائير العاملة بذلك النظام تصل إلى ٠,٢ — ٠,٨ ملمتر ، فتؤدي إلى حدوث انسداد وتعطيل في تجزئة السائل . وفي حالة استخدام المبيدات تحت هذه الصور تستخدم البشائير الدورانية ، أى التى تعمل بالقوة الطاردة المركزية ، مثل : (AU—3000) ، (AU—5000) ، Mini Spin ، حيث لا تتأثر تلك الأجهزة بالمعلقات .

٩ — يتجه العالم الآن إلى الاقتصاد في حجم الرش ، حيث يوفر في تكاليف رش الفدان ، ويقلل من جهد العاملين ، ويرفع من معدلات إنتاجية الطائرات ، ويوفر في أعدادها . ويمكن النزول بحجم الرش في القطن من ١٠ لتر/ فدان إلى ٥ لتر/فدان ، بشرط تطبيق المبيدات في صورة مستحلبات تحت نظام البشائير الهيدروليكية الشائعة ، دون إضافة أسمدة ورقية .

١٠ — تتعرض شغالات نخل العسل عند تحومها لجمع الرحيق من أزهار القطن ونفوق بعض المواشى نتيجة التغذية على نباتات ملوثة بالمبيدات ، أو نتيجة للتعرض المباشر لقطرات الرش .

١١ — عدم وجود معمل لتكنولوجيا الرش الجوى يواكب حركة تكنولوجيا الرش في العالم ، ويتابع آخر تطورات وتصميم وحدات التجزئة (البشائير) ، حيث إنها العامل المؤثر في كفاءة عملية المكافحة . كما لا توجد كوادر مؤهلة على مستوى الجمهورية لتأهية وتقييم كفاءة الرش ، والكشف البورى على وحدات التجزئة بأسلوب علمى .

القسم الثاني

التخصص والعلاقة بين التركيب الكيميائي والفاعلية

الفصل الأول : الأهمية الاستراتيجية لتخليق وتوفير ميدان كيميائية متخصصة .

الفصل الثاني : العلاقة بين التركيب الكيميائي والتأثير البيولوجي ضد الآفات .

الفصل الأول

الأهمية الاستراتيجية لتخليق وتوفير
مبيدات كيميائية متخصصة

أولاً : مقدمة .

ثانياً : أساسيات الفعل المتخصص للمبيدات الحشرية .

الفصل الأول

الأهمية الاستراتيجية لتخليق وتوفير مبيدات كيميائية متخصصة

أولاً : مقدمة

تناولنا في الباب الأول الأهمية الاقتصادية لمبيدات الآفات الكيميائية . وتم التنويه بإيجاز عن الصعوبات التي تواجه الكشف عن أى مبيد جديد من حيث ضالة واحتمالات النجاح (١) : (٥٠٠,٠٠٠) ، وطول المدة (١٠ سنوات على الأقل) ، وطبيعة الاستنثار المحفوف بالمخاطر ، والتكلفة (٣٠ مليون دولار لكل مركب) ، وصعوبة الاختبارات التوكسكولوجية على الكائنات لراقية (إنسان - حيوان - طيور - أسماك .. إلخ) ، وازدياد القيود على اختيار نوعيات معينة من الكيميائيات تحقق الفائدة بأقل ضرر ممكن على البيئة . وفي النهاية يجب عدم إغفال ما قد يتعرض له المركب الجديد بعد هذه الخطوات الشاقة والمضنية في ظروف غير عادية (تكوين سلالات مقاومة من الآفات - حدوث تأثيرات سامة على الإنسان أو الحيوان .. وغيرها ، وكذلك الكشف عن إحدائه للأورام السرطانية أو غيرها من التأثيرات الجانبية الضارة غير المرغوبة) . وكما سبق التأكيد .. فإن المكافحة الناجحة للآفات المستهدفة تتطلب اختيار المادة المناسبة بالتركيز المناسب في التوقيت المناسب بالطريقة المناسبة على الآفة المستهدفة ، وهذا يمثل أكبر التحديات في هذا السبيل ، فالمشكلة في مصر وغيرها من الدول النامية تتمثل في سوء التطبيق بدرجة أكبر مما يتسبب عنه عدم اختيار المبيد المناسب . وفي هذا المقام لا يجب أن ننفل العامل الاقتصادي وأهميته في تحديد مدى نجاح المبيد الجديد . وهذا هو التحدى الأكبر للعاملين في مجال تخليق وتطوير واستخدام المبيدات الكيميائية .

وهناك العديد من العوامل غير المحسوبة أو الخارجية تلعب دوراً كبيراً في حساب اقتصاديات مكافحة الآفات ، وعلى سبيل المثال لا الحصر تكاليف استخدام المبيدات (التطبيق) ، وكذلك الآثار الجانبية الضارة ، سواء الحادة أم المزمنة للإنسان وغيره من الكائنات الحية ، والإخلال بالتوازن البيولوجي الطبيعي ، وهذه لاتضاف لتكلفة المبيد بصورة مباشرة . وحتى وقت قريب لم تكن لهذه

الاعتبارات أهمية ، حيث كانت المعلومات المتوفرة على التأثيرات الضارة للمبيدات غير كافية نتيجة للمعايير التي كانت سائدة في ذلك الوقت ، أو كرد فعل مباشر لفلسفة القضاء على الآفات ، دون الاهتمام بأية بواحي أخرى عند اتخاذ قرار البدء في تخليق مركب جديد أو تطويره وتسويقه في مختلف بلاد العالم . ومن هذا المنطلق تحدت مواصفات المادة الكيميائية التي يمكن أن تحقق نجاحاً في عالم مكافحة الآفات على أساس شدة الفعالية ، وتعدد مجالات الاستخدام ، ورخص التكلفة ، والثبات المناسب . وفي كثير من الأحيان يحتفظ بمركبات ذات درجة تخصص وكفاءة عالية في الأرشف لأسباب تتعلق باقتصاديات التكلفة وضيق مجالات الاستخدام . ويمكن الاستدلال على أهمية هذه الأولويات بوضوح بإلقاء نظرة سريعة على مواصفات المبيدات الحشرية الأكثر انتشاراً واستعمالاً في الوقت الحالي . وفي الجدول رقم (١ - ١) دوت أسماء وبعض صفات ١٨ مبيداً حشرياً تم إنتاجهم في الولايات المتحدة الأمريكية بكميات كبيرة جداً وصلت إلى ٢ مليون رطل عام ١٩٧١ (Johnson عام ١٩٧٢) . والمعايير الموجودة في الجدول تتضمن الجرعة النصفية القاتلة ج ق ٥٠ عن طريق الفم أو الجلد للفئران كمثال للتدنيات ، بما فيها الإنسان ، وكذلك دليل مجابهة الآفات الذي وضعه العالم الكبير (Metcalf عام ١٩٧٢) كمييار للسمية على الكائنات غير المستهدفة مثل : الأسماك ، والطيور ، ونخل العسل ، وغيرها ، وكذلك الثبات في البيئة (نصف فترة الحياة) ، والسمية على التدنيات . وهذا الدليل المعروف بالاسم « دليل مجابهة الآفات Pest Management index » له ثلاث درجات تتراوح بين الرقم ٣ (الأكثر ملاءمة) ، والرقم ١٥ (الأقل ملاءمة) . وأية محاولة لتقسيم المركبات وتحديد أيهما يسبب خطورة ، وأيهما لا يحدث الضرر على هذا المييار تعتبر غير دقيقة حيث إن الخطر يختلف تبعاً لطبيعة الاستخدام ، ومن ثم وضعت معايير أخرى للتقسيم أكثر قبولاً ، كما هو موضح في جدول رقم (١ - ٢) . وبنيت الدرجات الأربع لأخطار التسمم والضرر على أساس المستويات التي أقرتها وكالة حماية البيئة الأمريكية ، ونص عليها القانون الفيدرالي لحماية البيئة من أخطار المبيدات عام ١٩٧٣ .

ومن جدول (١ - ١) يتضح أن ٣٩٪ من المركبات الشائعة تعتبر عالية أو ذات خطورة نسبية على أساس معيار السمية عن طريق الفم ، بينما كان ٢٨٪ من المركبات مأمون الاستعمال بدرجة كبيرة ، ووصلت النسب عن طريق ملامسة المبيد للجلد ٣٤٪ ذات خطورة وتحدثت أضراراً ، و ٢٢٪ مأمونة الاستعمال جداً . وعلى الأقل فإن ٤٠٪ من المركبات ذات صفات تحول دون اشتراكها في برامج مجابهة الآفات من وجهة النظر العملية . ومن سوء الطالع أن هناك نقصاً كبيراً في مجال سمية هذه المبيدات للحشرات النافعة . وهناك من يقول إن المركبات الموجودة في جدول « جونسون - ١٩٧٢ » هي مركبات قديمة وجدت فرصتها الكبيرة في التسويق قبل أن توضع معايير التأثير على الكائنات غير المستهدفة ، ولابد من إحلالها بوسائل أكثر كفاءة . وهذا الأمر يجانبه الصواب ، حيث بلغت نسبة المواد الضارة في المتوسط إلى ٣٠٪ في السنوات الثلاثين الأخيرة ، وتعني نسبة الـ ٤٠٪ (مركبات خطيرة) أن المركبات العالية السمية شديدة الضرر فرصتها أكبر في مجال مكافحة

جدول (١ - ١) : الصفات التركيبولوجية للمبيدات الحشرية ذات الانتاج العالي في أمريكا ١٩٧١ .

المركب	الجرعة النصفية القاتلة مللجم/كجم على الفتران		
	عن طريق الفم*	عن طريق الجلد =	دليل مجابهة الآفات +
ألدرين	٥٥	٩٨	١٣,٠
أزينفوس - ميثايل	١٨ - ١٠	٢٢٠	١٠,٠
أزودرين	٢١	١١٢	—
بكس	١٠٥٠	٥٤٠٠	—
كارباريل	٥٤٠	أكثر من ٤٠٠٠	٧,٠
كاربوفوران	٨ - ١٤	٥٨٨٥	١٢,٠
كلوردين	٥٧٠	٥٣٠	٧,٣
باسانيت	٢ - ١٠	٤,١	—
د.د.ت	١١٣	٢٥١٠	١٠,٧
ديازينون	٣٥٠	٤٥٥	٩,٧
داى سلفوتون	١٢,٥	٦,٠	١١,٣
دورسبان	١٣٥	٢٠٢	٩,٧
هيتاكلور	١٣٠	٢٥٠	١٢,٧
ملاثيون	١٣٧٥	أكثر من ٤٤٤٤	٥,٣
ميثوكسى كلور	٦٠٠٠	أكثر من ٦٠٠٠	٥,٣
ميثايل باراثيون	٩ - ٤٢	٦٧	٩,٧
باراثيون	٦ - ١٥	٦,٨	١١,٠
توكسافين	٦٠	٧٨٠	١٠,٠

○ على الأرناب وليس الفتران
+ من Metcalf عام ١٩٧٢

• عن Johnson عام ١٩٧٢
= من Gaines عام ١٩٦٩

الآفات ، بالمقارنة بالمواد المأمونة .

وهذه المعايير تثير الشكوك حول مبيدات الآفات ، ولاتترك للاطمئنان أرضًا صلبة في وجدان الناس ، بالرغم من قائمتها التى لاتنكر ، حيث إن المبيدات ، خاصة الخطيرة ، وهى إن كانت قليلة

جدول (١ - ٢) : تقسيم الميئات الحشرية العالية الإنتاج على أسس إحداث الضرر (١٩٧١) .

مستوى الخطورة		ج ق ٥٠ عن طريق الفم		ج ق ٥٠ عن طريق الجلد		دليل مجابية الآفات	
المدى	النسبة المئوية	المدى	النسبة المئوية	المدى	النسبة المئوية	المدى	النسبة المئوية
ضار جدًا	أقل من ١٠	١٧	أقل من ٤٠	أكبر من ١٢	١٣		
ضار نسبيًا	١٠ - ٥٠	٢٢	٢٠٠ - ٤٠	١٠ - ١٢	٢٧		
مأمون نسبيًا	٥٠ - ٥٠٠	٣٣	٢٠٠ - ٢٠٠٠	٨ - ١٠	٢٣		
مأمون جدًا	أكبر من ٥٠٠	٢٨	أكبر من ٢٠٠٠	أقل من ٨	٢٧		

العدد ، إلا أنها تؤدي إلى موت الإنسان وإحداث الضرر به تحت أحسن الظروف ، علاوة على التأثيرات الضارة المتعددة التي تحدث للبيئة . ولا يمكن الإنلام بأبعاد التأثيرات كلية . وتظل التسممات العرضية مشكلة تواجه العالم أجمع . وما زال هناك الكثير لتتعلمه في مجال معرفة العوامل الخارجية (العرضية) التي تجنبه استخدام المبيدات كما حدث عند إحلال الباراثيون ومشتقاته محل ال د. د. ت ، حيث تم إحلال مركب شديد الخطورة على البيئة نتيجة لثباته العالي بها ، وللأسف أدخل مركب جديد شديد الضرر على الفقاريات ، خاصة من جهة السمية الحادة ، علاوة على تأثيره الضار على الحشرات النافعة . وهذا المثال يزعزع ثقة الناس في تنافع إدخال المبيدات ، ويخبطو بالقوانين المنظمة لتداولها خطوات إلى الوراء .

ومن حسن الحظ أنه أصبح هناك اقتناع كامل في السنوات الأخيرة على ضرورة التوصل إلى مركبات ذات تخصص عال أو معقول ، وذات ثبات محدود في البيئة ، وهذا يتمشى مع ماهو معروف من طول المدة بين مرحلة البحث المعمل والتطبيق الحقل ، مما يعطي الفرصة لتحقيق الهدف المنشود . وإذا حدد الهدف في البداية على أساس اكتشاف وتطوير مبيدات متخصصة ، فإنه يبرز سؤالان تجب الإجابة عليهما أولاً :

(١) ما هو نوع التخصص المطلوب لتحقيق الهدف ؟

(٢) ما هي الاستراتيجية اللازمة للوصول إلى أو الاقتراب من الهدف ؟

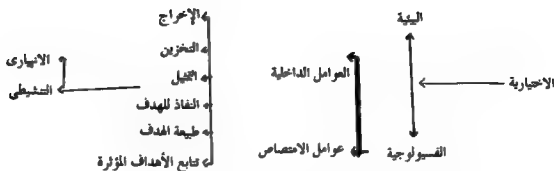
ومن البديهي أننا لانسهدف الوصول إلى مركب فعال ضد آفة واحدة أو نوع واحد من الآفات ، ولو أنه يوجد عدد محدود من الآفات التي تحدث ضررًا اقتصاديًا ، ومن ثم يمكن مكافحتها بهذا المبيد ، مع احتمالات كبيرة لتغطية التكاليف . واحتمال المخاطرة كبير جدًا ، حيث تنتهي فرصة المركب تمامًا إذا تغيرت الظروف المحيطة والمتعلقة بإثبات كفاءة وضرورة استخدامه ، مثل : ظهور

سلالات مقاومة من الآفة المستهدفة تقلوم فعل المبيد ، أو إدخال وسائل أخرى في مكافحة تؤدي إلى إيقاف استخدام المبيد الفردي التأثير ، يضاف إلى ذلك أن معظم المحاصيل تصاب بمجموعة من الآفات ، من بينها واحدة أو اثنتان تمثلان الخطر الأكبر ، وبناء عليه .. فإن فلسفة استخدام مركبات مختلفة التخصص ضد كل آفة منها يحتر اتجاهًا مرفوضًا من الوجهة الاقتصادية والعملية ، ومن ثم يندر وجود المركبات وحيدة التأثير « Monotoxic » ، وهي غير مرغوبة في أية برامج للتقييم الحيوى . ومن هذا المفهوم يتركز البحث عن المركبات التي تنهار بيولوجيا ، والتي تمتد فعاليتها على مستوى العائلات الحشرية ، ثم تأتي المرحلة التالية التي تفضل المركبات فيما بينها على أساس التأثيرات الثانوية أو الجانبية بهدف الوصول للمركبات الأكثر أمانًا للإنسان وغيره من الفقاريات والنباتات والكائنات الدقيقة ، وهذا يترك الحشرات الناقعة ، دون أية أضرار مجابية حالات الإصابة البوتانية . ومثل هذه المركبات لا بد أن تختلف في الفعل الاختيارى فيما بينها على الآفات المستهدفة كمكافحتها تبعًا لمواصفات المركب ، ومن ثم يمكن إدخال المركبات ذات الصفات المناسبة في برامج المكافحة المستترة المتكاملة ، أو استخدامها بأسلوب قادر على إظهار تخصصها العالى والمحدود .

ولقد اقترح الباحث Ripper ومعاونوه عام ١٩٥١ طريقة لتحقيق الفعل الاختيارى أو التخصصى في المبيدات الحشرية ، ومازال هذا التقسيم سارى المفعول .

والشكل (١-١) : يوضح جميع العوامل التى إذا اختلف تأثيرها على نوعين من الكائنات الحية تحدث الاختيارية ، ومن ثم تكون الاختيارية ناتجة عن أحد العوامل المذكورة ، والتي يمكن معرفتها فيما عدا طبيعة التأثير (الهدف) ، وتتابع حدوث الضرر على هذا الهدف ، حيث إن المعلومات في الحشرات قاصرة بدرجة كبيرة عنها في الثدييات ، خاصة في مجال السمية الحادة .

والاختيارية البيئية « Ecological Selectivity » تستهدف استخدام الكيمائيات غير المتخصصة تحت ظروف يكون تعرض الكائنات غير المستهدفة قليلاً بقدر الإمكان . ويمكن تحقيق ذلك عن طريق الاختيار المناسب لميعاد ومكان الاستخدام ، وكذلك رش مستحضرات خاصة ، مثل الكبسولات أو المضاد إليها مواد جاذبة أو طعوم ، بالإضافة إلى المركبات ذات الخواص الكيميائية المتميزة ، كالفعل الجهازى . وللأسف الشديد لاتوجد دراسات بيئية كافية تسهل الوصول للاختيارية البيئية . أما الاختيارية الفسيولوجية « Physiological Selectivity » ، فتتمثل في مقدرة الكائنات غير المستهدفة على تحمل المبيد عند التعرض له في الوقت الذى تقتل الكائنات المستهدفة نتيجة للاختلاف فيما بينها فسيولوجيًا وبيوكيميائيًا ، وهذا يعرضنا مرة أخرى لاختيارين لتحقيق الحصول على مركبات ذات تخصص فسيولوجى :



شكل (١ - ١) : العوامل التي تحدد إختيارية المبيد .

الاختيار الأول يتمثل في البحث عن تركيبات جديدة تمامًا من وجهة اختلاف طرق التأثير فيما بينها Mode of action ، وهنا يكون مجال البحث واسعًا جدًا ، ويرتكز على المعلومات المتوفرة عن أماكن تأثير السموم المختلفة ، خاصة الاختلافات فيما بينها في عملية التمثيل في المجاميع المستهدفة وغير المستهدفة .

الاختيار الثاني يتمثل في البحث عن إمكانية تحويل المجاميع العامة المتاحة من المبيدات بما يحسن من صفة الاختيارية ، وهنا يكون مجال البحث ضيقًا جدًا ، لأنه يتطلب تحويلات في التركيب الجزيئي للمركبات المعروفة .

وهناك العديد من العوامل التي تحدد مجال الاتجاه نحو أحد الاختيارين . ومن بين تلك التي تشجع الاتجاه الأول هو : ^(١) احتمال تحقيق درجة عالية من التخصص إذا تم اختيار هدف التمثيل بدقة . ^(٢) ظروف أفضل لاحتكار المجموعات الجديدة من المبيدات . ^(٣) سرعة التخلص من ظاهرة المقاومة بإدخال مركبات جديدة ذات تركيب كيميائي جديد . وهناك نقطة غير مشجعة في هذا الاتجاه ، وهي وجود العديد من المركبات المتخصصة عالية الكفاءة بالمقارنة بالمركبات المستخدمة فعلاً ، ولكن لظروف مختلفة لم تنجح في إدخالها في برامج المكافحة كبدائل للمركبات المعروفة . ومن العوامل التي تشجع الاختيار الثاني : ^(١) إثبات كفاءة واقتصاديات المركبات المستخدمة . ^(٢) صعوبة الحصول على المعلومات المتعلقة بالسمية والتمثيل والعلاقة بين التركيب الكيميائي والفعالية والمخلفات والتفاعلات مع البيئة بالنسبة للمركبات الجديدة . ^(٣) انخفاض تكاليف الكشف والإنتاج ، وقلة خطورة الاستئثار لمركبات شبيهة بما هو موجود فعلاً . ^(٤) صعوبة وطول مدة

الحصول على مركبات جديدة ، علاوة على التكاليف الباهظة التي ترفضها معظم جهات الاستثمار في مجال صناعة المبيدات . ومجمل القول أن كلا الاختيارين لهما مميزات ومشجعة وأخرى غير مشجعة ، ومن هذا المنطلق فإن اختيار التركيبات الجديدة يصلح للاستثمار على المدى البعيد ، بينما تطوير المركبات الموجودة فعلاً يصلح للمدى القصير .

ويمكن الحصول على المركبات العالية التخصص بطريقة عشوائية من خلال برامج التقييم الأولية ، أو من خلال البرامج المخططة جزئياً أو كلياً ، وهذا يتوقف على درجة وأهمية المعلومات المتاحة عن الأنظمة التوكسيكولوجية التي يمكن للباحث التخمين بأن المركب مجال الدراسة يعمل عليها . وتجدر الإشارة إلى أن معظم المبيدات الحشرية المتخصصة الموجودة في الوقت الحالى تم الكشف عنها عشوائياً ، أما مجال تخطيط الحصول على مركبات فعالة ، فمازال في مراحل بعيدة عن متناول إمكانيات الباحثين ، ولو أن هناك مايشير إلى حدوث بعض التحسن في هذا الموقف . وينحصر إسهام البرامج المخططة في تحسين أساليب تقييم كفاءة المركبات تجاه الهدف المنشود .

ثانياً : أساسيات الفعل التخصص للمبيدات الحشرية

تمثل المشكلة الأساسية للسمية الاختيارية في إيجاد وسائل تقتل الآفات ولاتضر بالأصدقاء ، والمقصود بالآفات أو الأعداء في هذا المقام قد يكون الحشرات ، أو الثدييات ، أو الفطريات ، أو الفيروسات ، أو البكتيريا ، أو الحشائش ، أو البروتوزوا . والمقصود بالأصدقاء : الإنسان وحيواناته المستأنسة ، والنباتات ، والكائنات الصغرى التي نخدمها ، مثل : النحل ، والطفيليات . والمفترسات . وعندما يتسمم أى كائن حي تحدث سلسلة معقدة من المراحل هي :

١ - وصول المبيد للجسم ، وهذا يتوقف على طريقة التطبيق والنفذية .

٢ - امتصاص ، وهذا يشمل عمليات التنشيط والهدم للمبيد المستخدم .

٣ - التخلص من المبيد عن طريق الإخراج أو التخزين .

٤ - النفاذ إلى مكان إحداث التأثير .

٥ - مهاجمة الهدف عن طريق الارتباط أو التفاعل أو تلف الهدف .

وهذه السلسلة مجرد جزء من أسباب التسمم الكلى ، لذلك يطلق عليها تطور حدوث الضرر البيوكيميائى في منطقة معينة من جسم الكائن ، وبعدئذ تحدث تغيرات طبيعية وحيوية كيميائية تؤدى إلى ظهور أعراض الموت . وعلى سبيل المثال .. فإن المبيدات الفوسفورية تحدث الضرر الأول نتيجة لتنشيط نشاط إنزيم الكولين إسترز ، وهذا يؤدى إلى شلل الجهاز التنفسى عن طريق التأثيرات على الجهاز العصبى المركزى أو الطرفى ، ثم يتبع ذلك الموت بالاختناق . والسلسلة بعد الضرر الأول تعرف بتتابع حدوث الضرر الحيوى الكيميائى . وبناء على ذلك .. يمكن أن يعزى إختلاف السمية

بين نوعين من الكائنات إلى الاختلاف في درجة تأثير العوامل الخمسة المذكورة أعلاه في إحداث الضرر ، أو نتيجة لتطور وتتابع هذا الضرر .

ولقد أشار الباحث Stern ومعاونوه عام ١٩٥٩ إلى أن المبيد المتخصص هو الذى يقتل أفراد الآفة ، دون أى ضرر على معظم الكائنات الأخرى الضارة والنافعة من خلال اختلاف الفعل السام على الأنواع المختلفة ، أو عن طريق تجهيزات المركب أو الجرعة ، وميعاد التطبيق وغيرها من العوامل المرتبطة بالمركب نفسه . وفى عام ١٩٦٤ أشار الباحث Bartlett إلى أن المقصود بالتخصص والاختيارية هو مقياس مقدرة المعاملة على الحفاظ على الأعداء الطبيعية من جانب ، والقضاء على الآفات من جانب آخر . وهذا التعريف يعبر عن الاختلافات بين ما يوائم الآفة والأعداء الحيوية عندما يتعرضان ممّا للمبيد الواحد . وهناك أمل كبير فى أن تتطور البحوث فى هذا الاتجاه ، بحيث يمكن إدخال مجموعة يطلق عليها « Selectophore » ، أو مجموعة تحقيق التخصص والاختيارية على الجزئية . ويفيد هذا الاتجاه فى إيقاف أو تشجيع تفاعل معين خلال عمليات تمثيل المركب ، مما يحقق الاختيارية ، ولو بمجرد إضافة أو إحلال مجموعة ، أو حتى ذرة فى المكان الصحيح من الجزئية . وعلى النقيض يصبح من الصعب إنجاز هذا الاتجاه إذا كانت الخواص الطبيعية للمركب مسئولة عن سلوكه فى الكائن محل الاختيار . وستتناول فيما يلى - وباختصار شديد - إبرار الدور الذى يلعبه كل من العوامل الخمسة التى تؤثر على حدوث التخصص أو الاختيارية ، بما يساعد على فهم الكيفية والسبل التى يمكن عن طريقها تصميم جزيئات متخصصة .

Arrival in the body

١ - الاختلافات فى وصول المبيد لجسم الكائن الحى

بالرغم من أسباب التسمم الداخلية المعروفة ، فإن المركب يقتل العدو غير المرغوب فيه ، بينما يبقى على الصديق . ويتحقق ذلك إذا استخدم المبيد بطريقة تغطى العدو بدرجة أكثر ، ونجعله ينفذ داخل جسمه بمعدل أسرع وأكثر مما يحدث للكائن المراد الإبقاء عليه .

Application

(أ) طريقة التطبيق كعامل يساهم فى تحقيق الاختيارية

يعتبر هذا الطريق من أقدم الوسائل فى تحقيق الاختيارية ، ففى أثناء عمليات تطبيق المبيدات السامة تتخذ الاحتياطات بما يحقق وصول المبيد للآفة ، دون الرجل المشتغل بالتطبيق عن طريق لبس الملابس الواقية ، ومع هذا يحدث العديد من حالات التسمم العرضى ، مما يصعب من مهمة الكاتب فى إقناع القارئ بمجدوى التطبيق وعلاقته بالاختيارية . وكما سبق التقديم بوجود الاختيارية البيئية ، حيث يختلف تأثير العوامل البيئية على الآفة وأعدائها الطبيعية ، كما توجد الاختيارية الفسيولوجية ، حيث تختلف فسيولوجيا الآفة الضارة عن الكائن النافع .

والسلوك الجهازى للمبيدات فى النباتات المعاملة يحقق الاختيارية إلى حد ما ، حيث يسرى المبيد فى العصارة النباتية ، وتضار الحشرات الثاقبة الماصة التى تتغذى عليه ، بينما تكون الأعداء الطبيعية

بمنأى عن ملامسة المبيد ، ولو أن هناك احتمالاً ضئيلاً أن تضار الطفيليات والمفترسات عند تعرضها للمبيد أثناء الرش ، أو عند تغذيتها على العوامل الحشرية المحتوية على المبيد في جسمها ، ولو أن هناك أملاً كبيراً أن يتعرض المبيد إلى عمليات تمثيل هدمي داخل العائل قبل تغذية الحشرات النافعة عليه . ولقد وجد العالم Ripper ومعاونوه عام ١٩٥١ أن المبيد الفوسفوري الجهازى ميبافوكس Mipafox يحقق الاختيار إذا استخدم في التربة أو مياه الري ، بينما تقتل الأعداء الطبيعية لحشرات المن على الكرب إذا استخدم المبيد على النباتات مباشرة ، لأنه ليس للمركب تخصص فسيولوجي . ولقد حاول نفس الباحث استغلال عادات التغذية في تحقيق الاختيارية لمركب الـ د.د.ت ، حيث أدت تغطية جزيئات المركب بالسليولوز السريع التحلل إلى التقليل إلى حد كبير من التسمم عن طريق الملامسة . والعامل الاقتصادي يحدد إمكانية التوسع في هذا الاتجاه .

ولقد أمكن تقليل الضرر في الثدييات عند إحلال استخدام المبيدات الملامسة ، ومع هذا حدثت حالات تسمم للطيور التي تغذت على ديدان ملوثة من الـ د.د.ت في الأرض . ولقد ثبت أن المركب الفوسفوري الجهازى « Schradan » ذو تخصص فسيولوجي ، حيث لا يؤثر باللامسة ، بينما يحدث الضرر بعد امتصاصه داخل النبات . ويود المؤلفان الإشارة إلى مدى خطورة استخدام المبيدات الجهازية على المحاصيل التي تؤكل طازجة ، كالخضروات والفواكه ، لما تتركه من مخلفات سامة تضر بالإنسان وغيره من الكائنات الحية .

Absorption

(ب) الامتصاص كعامل يساهم في تحقيق الاختيارية

يجب التفريق بين نوعين من الاختيارية ، الأول ينتج عن عدم مقدرة المركب على النفاذية أو الامتصاص ، ومن ثم لا يصل للهدف داخل الجسم ، وهذا نوع من الاختيارية الفسيولوجية يطلق عليه اختيارية الامتصاص « Absorptive Selectivity » . ولتحديد ذلك تجرى تجارب السمية خلال الجلد والفم والجهاز التنفسي ، بالمقارنة بالمعاملة المباشرة على الجسم ، أو الحقن في الوريد ، أو في تجويف الجسم . ولو حدثت الاختيارية بعد وصول المبيد داخل الجسم ، لأطلق عليها الاختيارية الداخلية « Intrinsic Selectivity » ، حيث يفقد المركب نشاطه نتيجة للتمثيل ، أو الإخراج ، أو غيره من الوسائل . وعوامل الاختيارية يحدث بينها تداخل مؤكد ، فالامتصاص البطيء للجسم تقابله سمية منخفضة ، ولذلك يمكن القول إن حماية الكائن من التسمم بالمبيد لا تحدث نتيجة لبطء الامتصاص كظاهرة مطلقة الحدوث ، ولكن تتوقف على درجة بطء الامتصاص . وبالرغم من الاختلاف الكبير بين طبيعة تركيب جلد الثدييات وجليد مفصليات الأرجل ، إلا أن المعلومات المتاحة عن العلاقة بين التركيب الكيميائي للمبيدات وقابليتها للنفاذية خلال هذه الأنسجة مازالت قاصرة . والجدول (٣-١) يوضح اختلاف سمية الـ د.د.ت في الثدييات وبعض مفصليات الأرجل عن طريق المعاملة المختلفة .

جدول (١ - ٣) : تأثير طريقة المعاملة علىسمية الد. د. ت على الثدييات والحشرات .

الجرعة القاتلة النصفية LD ₅₀ ملليجرام / كجم *				حيوان التجارب
عن طريق الجلد		في القم		في تعويم الجسم الحقن في الوريد
٣٠٠٠	٤٠٠	١٥٠	٥٠	الفئران الكبيرة
٣٠٠ - ٢٨٠٠	٣٠٠	٢١٠٠	٥٠	الأرانب
٤٠٩	٣٠١	٣١		بقة حشيشة اللبن
١١٤	١,٧	٠,٢		نحل العسل
٩٣	٢٠٥	١٦٢		التخفساء اليابانية
١٠		٧		الصرصور الأمريكي

. مأخوذ عن Negherbon عام ١٩٥٩ .

ومن هذا الجدول يتضح وجود اختيارية وتخصص واضح لفعل الد.د.ت بين الفئران والحشرات ، حيث تزيد سميتها للحشرات كثيرًا ، عنه في الثدييات نتيجة لاختلاف درجات الامتصاص بينهما . ولقد وجد نفس الشيء بالنسبة للمركبات الكلورينية الحلقية ، مثل الكلوردين . وتختلف الصورة مع المبيدات الفوسفورية العضوية ، حيث وجدت اختيارية بسيطة نتيجة للامتصاص ، لأن هذه المركبات تنفذ - وبسهولة - من خلال جليد الحشرات وجلد الثدييات . ويمكن التعبير عن إعاقلة الجليد لدخول المبيدات المحبة للدهون (الفوسفورية) في الحشرات عن طريق عامل النفاذية « P » Permeability Factor ، وهو عبارة عن ج.ق ٥٠ (المعاملة السطحية) / ج.ق ٥٠ (عن طريق الحقن) . وتكون قيمة هذا العامل أقل ما يمكن ^(١) إذا حدثت النفاذية بسرعة ، ففي الصرصور الأمريكي كانت قيم «P» هي ١,٢ للباراثيون ، و ١,١ للباراأوكسون ، و ٢,٧ للدiazينون ، و ٢,٠ للدiazينوات ، و ١,٩ للأوكثيون . ول سوء الحظ نجد أن «P» لاتعبر عن النفاذية وحدها ، ولكنها ناتجة عن التداخلات بين النفاذية وتحطيم المركب وسرعة مهاجمة الهدف ويكون هذا العامل أكبر ما يمكنه في حالة حدوث النفاذية ببطء شديد ، حيث يتكسر المركب بمجرد دخوله جسم الحشرة .

Metabolism

٢ - تمثيل المبيدات كعامل محدد في تحقيق الاختيارية

من المعروف أن التمثيل هو إحدى العمليات الداخلية التي تحدث للمبيد وتؤثر على سلوكه في

الأنظمة الحيوية الكيميائية . وجميع المبيدات - وبدون استثناء - يمكن أن تنهار داخل أجسام الحيوانات ، ولو أن بعض المبيدات يحدث لها تنشيط . أى تتحول إلى صورة أكثر نشاطاً في مهاجمة الهدف . والهدم والتنشيط يحدثان في مبيدات الفوسفات العضوية . ولتوضيح علاقة التمثيل بالاختيارية سنتناول أولاً المركبات السامة للحشرات غير الضارة بالتدنيات ، ونخص بالذكر المركبات الفوسفورية المعروفة بالفوسفوروثيونات المحتوية على مجموعة (فو = ك) الضعيفة التأثير على إنزيم الكولين إستريز ، ولكنها تتأكسد بواسطة إنزيمات التأكسد ، خاصة الموجودة في الكبد ، وتتحول إلى الفوسفات (فو = أ) ، وهى مبططات قوية للكولين إستريز ، وتنهار كلا المجموعتين بإنزيمات التحلل المائى .

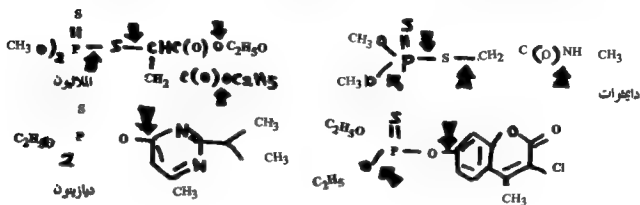
ولقد اتضح أن الفعل المتخصص قد يرجع إلى الانهيار السريع للمبيدات في الأنواع غير الحساسة من الحشرات . ولقد بنى ذلك على أساس وجود عدد من ممثلات الملائيون في الحشرات ، بالمقارنة بما وجد في الطيور والتدنيات ، ولكن العالم O' Brien استنتج من تجاربه أن التوازن الموجود في الحشرات بين الإنزيمات المنشطة والمادة في صالح تكوين الملائوكسون ، بينما في التدنيات تتجه نحو زيادة الانهيار . ولقد وجد أن مبيد الأسيتيون Acethion سام للذباب ، وعدم السمية على الفئران والصرصر ، ومبيد الكورال سام للفئران الصغيرة ، عدم السمية للبق والفئران الكبيرة . وهذا التخصص لا يرجع لوجود أو غياب الإنزيمات ، ولكن كما سبق القول للتوازن بين الإنزيمات المنشطة والمادة .

وبعد أن تم تطوير دراسة تمثيل المبيدات في الحشرات والتدنيات بواسطة العلماء Casida و Piapp عام ١٩٥٨ باستخدام المبيدات المشعة وجدت علاقة واضحة بين التمثيل والسمية ، فبعض المركبات سامة للحشرات ، وليس لها تأثير سام على التدنيات ، وبعضها الآخر سام لبعض الحشرات فقط . ولقد اختلفت درجة التخصص من ١ حتى ٣٥٠ ضعف . وبناء على الافتراض السابق ، فإنه إذا كان اختلاف السمية يرجع إلى اختلاف التمثيل ، فإنه لا بد أن يصاحب ذلك اختلاف كميات مشتقات الفوسفات الناتجة بعد المعاملة . ولقد كانت نتائج التجارب مؤيدة لهذا الافتراض ، حيث وجدت كميات كبيرة من الملائوكسون في الصرصور الأمريكى من السلالة الحساسة عما وجد في الفئران المقاومة . ولقد حدثت بعض التغيرات غير المتوقعة عن هذا الأساس ، مما دعا الباحثين إلى تقسيم المبيدات الفوسفورية ذات التخصص العالى إلى مجموعتين : الأولى تشمل الملائيون والديازينون ، حيث ترتبط الاختيارية بالاختلاف في مستوى ومعدل ثبات المشتقات التأكسدية للمبيدات في الجسم . وتشمل المجموعة الثانية مركبات الأسيتيون ، والديمتوث ، حيث يرتبط الفعل المتخصص بمعدل وثبات النواتج التى تلوب في الكلورفورم ، خاصة المركب الأصل .

وللأسف الشديد لم تؤد هذه الدراسات على الحشرات إلى تأكيد العلاقة بين التمثيل والسمية ، ففى الذباب المقاوم بمقدار ٤٠ ضعفاً لمبيد الديازينون نجد أن الاختلاف في كمية الديازينون أو كسون لم

يزد عن مرتين ، وكذلك المركبات الذائبة في الكلوروفورم لم تزد عن ثلاثة أمثال الحشرات العالقة الحساسة ، ومن ثم لم يتمكن الباحثون من الجزم بأن ظاهرة المقومة ترجع إلى الاختلاف في التمثيل ، ولكن ثبت أن معدل انبهار البارأوكسون والديزأوكسون يحدث بسرعة في السلالات المقاومة ، بالمقارنة بالسلالات الحساسة ، وبذلك عزى الباحثون وجود المقومة إلى هذه القدرة . وبمثل الباحثون الآن إلى الاعتقاد بأن التخصص في الحشرات لفعل المبيدات يرجع إلى التوازن بين الإنزيمات الهادمة والمنشطة . ولقد ثبت أن هذا التوازن في صالح الثدييات ، حيث يزداد نشاط الإنزيمات الهادمة ، وتظل المنشطة قليلة الفعالية ، بالمقارنة عما هو موجود في الحشرات . ومن المفضل التركيز في هذا المقام على دور الإنزيمات الهادمة . ولقد سبق الإشارة إلى أن مركبات الفوسفوروثيونات عادة أكثر تخصصاً من مشتقاتها الأكسجينية . وبناء على ماسبق .. فإن الاختلاف في درجات التخصص بين هذه المركبات يرجع إلى عامل إتاحة الوقت ، أو ما يطلق عليه Opportunity Factor ، حيث إن الفوسفوروثيونات تحتاج بعض الوقت لتنشيطها قبل أن تحدث التأثير السام ، وهذه الفترة تعطى الفرصة للإنزيمات الهادمة لتهاجم المبيدات حفاظاً على حياتها . وستناول فيما يلي - وباختصار شديد - الإنزيمات الهادمة :

عن أن المركب يتبع التركيب العام $(RO)_2 P(O)SX$ ، أو $(RO)_2 P(S)OX$ ، أو $(RO)_2 P(O)SX$ ، أو $(RO)_2 P(S)OX$ ، ومن هذا المفهوم يجب أن تتضافر الجهود للدراسة ومعرفة التخصص وعلاقته بالمواد الوسيطة Substrate Specificity لهذه المجموعة المتميزة للفوسفاتيزيس ، حيث يتحتم تحديد أنواع الإنجمايع



شكل (١ - ٧) : أماكن مهاجمة الميدات الفوسفورية بواسطة الإنجمايع .

جدول (١ - ٤) : التأثير الطبيعي لمركبات اسعرات الكربوكسيل على أنزيم الكولين أسعريز والقابلة جد الحشرات والفئران .

المركب اختصار	التركيز المختلط ٪٥٠ للأنزيم	ج ق ٥٠ الفئران / ج ق ٥٠ ذباب	ج ق ٥٠ الذباب	ج ق ٥٠ الفئران
أسيثيون	٥,٤	١٣٦	٩,٤	١٢٨٠
أستوكسون	٧,٧	٦٣	٣,٤	٢١٤
بروثيون	٢,٢	٢٥	١٠,٤	٢٦٠٠
بروبوكسون	٥,٦	٧,٦	٥٧	٤٣٥
أمالاثيون	٤,٥	٣٣	٦٠	٢٠٠٠
أسيثيون أميد	٢,٥	٥٠	٤	٢٠٠

الجائية (X) التي تتميز بصفات معينة تجعلها تتكسر بفعل الفوسفاتيز ذى النشاط العالى في الثدييات . وفى هذا النوع-من الدراسات يجب أن تؤخذ في الاعتبار سمية المركب ، وفعله الإبادى ضد الحشرات ، واقتصادياته ، ويكون الهدف من الدراسة تحديد الصفات والتركيبات التى إذا وجدت في المجموعة (X) تكون في متناول التحليل والتكسير بفعل الفوسفاتيز . وفى النهاية تحدد المجموع الفعالة التى ترتبط بها السلسلة الاختيارية (X) ، ولذلك يكون المفهوم واضحاً فيما يتعلق بالحصول على التخصص عن طريق إدخال مجموعة اختيارية متخصصة Selectophoric في النواة الفعالة Toxophoric ، والتي تؤدي إزالتها إلى فقد السمية مع ضمان سهولة إزالتها داخل أجسام الكائنات المستهدفة وغير المستهدفة .

وهناك اقتراح آخر لتحقيق التخصص والاختيارية في السموم يتمثل في إدخال مجموعة معينة على النواة الفعالة ، بحيث تؤدي إزالتها إلى تنشيط النواة الفعالة ، على أن يحدث ذلك في الكائن المستهدف (العلو) ، ولا يحدث في الكائن غير المستهدف (الصديق) ، ومثال ذلك .. ما يحدث في مركب أسيتايل ديتريكس الذى يبطئ ٥٠٪ من نشاط إنزيم الأسيتايل كلولين إستريز عند تركيز $10 \times 6,3$ - ٤ مول ، بينما ناتج التحلل المائى لهذا المركب يعطى الديتريكس الذى يحدث نفس درجة التثبيط ، ولكن بتركيز أقل $10 \times 3,2$ - ٤ مول . ولقد تضاربت التفسيرات عن أسباب حدوث هذه الظاهرة ، فالبعض يرى أن مجموعة الأيدروكسيل الحرة في ميد الديتريكس تساعد على تكوين الروابط الأيدروجينية مع الكولين إستريز . ويرى العالم Metcalf أن شدة سمية الديتريكس ترجع إلى فقدته لمجموعة يدكس ، وإعادة ترتيب الجزيء وتكوين مركب ال دد في DDVP . وهذه الحالة تشير إلى أن التحلل المائى للمبيد قد يزيد من نشاطه وكفاءته ضد الآفات المستهدفة .

ويستفاد من هذا العرض السابق شرحه في إمكانية إيجاد أو تصميم نموذج لمبيد على درجة عالية من التخصص والاختيارية ، وذلك بعد معرفة التفاعلات الحيوية الكيميائية (التحلل المائى - الأكسدة - الاختزال - فقد الكربوكسلة ..) وتحديد ما إذا كانت ذات طبيعة تنشيطية أو هدمية . وبعد ذلك محاولة إيجاد الاختلافات في طبيعة التأثير بين الآفات المستهدفة وغير المستهدفة (الأعداء والأصدقاء) ، ثم تحضير جزيء من المبيد متخصص عن طريق إدخال مجموعة متخصصة على النواة الفعالة ، بحيث يحدث له تنشيط بواسطة الأعداء ، وهدم بواسطة الأصدقاء . وبما يسهل من هذه الدراسات أنها ليست متوقعة على معرفة كيفية إحداث المركب للفعل السام .

Differences in Disposal

٣ - الاختلاف في كيفية التخلص من السموم

Excretion

(أ) الإخراج

من المعروف أن الثدييات تملك جهازاً إخراجياً في غاية التطور والفعالية يمكنها من التخلص وإخراج السموم من الجسم بدرجة أسرع كثيراً مما في الحشرات . ولقد أشار العالم برودى وآخرون علم ١٩٥٨ أن الإخراج عن طريق الجهاز البولى قليل الأهمية نسبياً في تقليل فعل الأدوية

والكيميائيات الأخرى على صورتها الأصلية ، إذ لا بد أن تتغير وتتحول كيميائيا داخل جسم الكائن الحي قبل أن يتمكن من التخلص منها وبكميات محسوسة ، وهذا واضح في حالة الأدوية المخللة للدهون التي تظل في الجسم إذا لم تكن للكائن مقدرة على تحويلها إلى صور أقل ذوباناً في الدهون . وغير مثال على ذلك .. ما لوحظ في حالة المبيد الحشرى غير المتخصص « باراثيون » ، حيث تسلوت كميات المركب الأصل في مستخلص الكلورفوروم « غير قطبي » في الحشرات والتدنيات ، بينما وجدت كميات كبيرة من المشتق القطبي « بارأوكسون » في التدنيات ، بالمقارنة بالحشرات ، ثم اختفى بسرعة في التدنيات ، وظل ثابتاً داخل أجسام الحشرات . والاختلافات بين الحشرات والتدنيات تكون ظاهرة ومحسوسة على المدى القصير من المعاملة بالسموم ، بينما تقل الاختلافات بعد الفترات الطويلة ، فقد ظهرت نواتج هدم المركبات الفوسفورية نتيجة للتأين في التدنيات بعد ٣٠ دقيقة من الحقن ، ثم تناقصت نتيجة لإخراجها عن طريق الجهاز البولي .

وليكن مفهومنا وواضحاً أن الإخراج ذو تأثير محدود للغاية في تحديد سمية المركبات (لا ينطبق ذلك على العدد المحدود من مناهضات الكولين إستريز الأيونية) . وتعطى الاختلافات في معدل إخراج السم الواحد في الكائنات المختلفة دليلاً على كفاءة عمليات التمثيل في هذه الكائنات ، حيث إن معدل الإخراج العالي قد يكون نتيجة لمعدلات الانهيار العالية للسم ، وعلى سبيل المثال .. ما لوحظ من أن الأبقار المعاملة بمبيد الفوسفورين تخلصت تماماً من السم خلال ٢٤ ساعة عن طريق الجهاز البولي ، بينما الأبقار التي غذيت بالرونيل لم تتمكن من ذلك إلا في خلال أسبوع بعد المعاملة . وهذا يؤكد أن الاختلاف يحصر في معدل التدهور والتكسير للمركبين ، وليس بسبب الاختلاف في معدلات إخراج نواتج الهدم ، أو حتى المركبات الأصلية .

ومن الثابت أن عدد مناهضات إنزيم الكولين إستريز محدود وقليل . وفي حالة وجودها يمثل الإخراج عاملاً مهماً للتخلص منها ، ولكن نظراً لوجود الحاجز الأيوني في عصب الحشرة ، فإن هذه المركبات لا تحدث تأثيرات على الحشرات كميديتات . ومن الممكن أن تحدث هذه المركبات وغيرها من السموم الأيونية تأثيرات سامة في الحيوانات التي يخلو جهازها العصبي من هذه الحواجز .

Storage

(ب) التخزين

لقد اتضح أن مركب الـ د. د. ت و ناتج تمثيله الـ د. د. د. إى DDE يزنان بدرجة كبيرة في دهون التدنيات . وفي الصرصور الأمريكى تم الكشف عن وجود كميات صغيرة في الدهون ، ولكن زاد معدل التخزين بدرجة كبيرة في الأطوار التي تتحمل فعل المركب ، وحدث نفس الشيء في السلالات المقاومة لفعل المركب في الذباب المنزلى ، مما يؤكد احتمال وأهمية عامل التخزين في تحديد درجة تحمل ومقاومة الحشرة لفعل المبيدات . ومازالت معلوماتنا قاصرة عن العوامل التي تؤثر وتحكم في الإخراج والتخزين الخاص بالمبيدات في الحشرات والتدنيات . ومن المحتمل وجود معايير بسيطة ذات أهمية كبيرة ، ومن أهمها الصفات الخاصة بمعامل توزيع المبيد ، وعلى سبيل المثال .. فإن

مركب الباراثيون له معامل توزيع بين الليبيدات والماء عال جداً (٦٩٠٠ مقابل ٣٩ للملائين) . وهذا يفسر سبب شدة سميته على الثدييات ، وبالرغم من وجود الإنزيمات الهادمة لناتج أكسدته « البارأوكسوناز » بنشاط كبير في الدم والكبد . ويمكن القول إن المركبات ذات القطبية العالية ، مثل الأملاح ، تطرد من الجسم بالإخراج ، بينما المركبات غير القطبية تخزن داخل الجسم .

٤ - الاختلاف في نفاذية المركب ووصوله للهدف

Differences in penetration to the target area

Ionized Compounds

(١) المركبات المتأينة

في عام ١٩٤٦ لاحظ العالم Tobias وزملائه أن مركب الأسيتايل كولين غير سام للصرصور الأمريكي . ولقد ثبت نفس الشيء الآن للعديد من الحشرات الأخرى ، بينما ثبت العكس مع الثدييات . ولقد عزی الباحثون الاختلاف الحاد بين الحشرات والثدييات في هذا الخصوص إلى الاختلافات الداخلية بين الأجهزة العصبية لكل منهما ، حيث يقتل الأسيتايل كولين الثدييات بإحداث خلل في الجهاز العصبي . وأشار أحد الباحثين في نفس العام إلى أن العصب في الحشرات عديم الحساسية لتركيز البوتاسيوم ، بعكس الثدييات يكون شديد الحساسية . ولقد وجد نفس الباحث أدلة تؤكد وجود غشاء حول ليفة العصب الطرفي للجراد تحميه من التركيزات العالية من البوتاسيوم ، بينما لا يوجد هذا الغشاء في الثدييات . وليس من المعقول تصور أن هذا الغشاء سيحمي العصب من الكاتيونات الأخرى بخلاف البوتاسيوم ، مثل الأسيتايل كولين . وفي عام ١٩٥٦ ثبت أن الحبل العصبي في الصرصور الأمريكي به غشاء لايسمح بنفاذ الصوديوم ، أو البوتاسيوم ، أو الأسيتايل كولين . ولقد أثبت الباحثون اليابانيون أنه يتمزق الغشاء تحدث استجابة للأيونات بنفس القدر الذي يحدث في الثدييات . وفي عام ١٩٥٦ اقترح العالم Brien أن الأسيتايل كولين لم يتمكن من الوصول إلى الكولين إستريز (في الجهاز العصبي) ، وعلى العكس .. فإن المواد غير المتأينة تتحلل بسرعة في هذه التحضيرات ، ولذلك ظهر أن حاجز الأيونات مسوول عن فشل المركبات المتأينة ، مثل : الأسيتايل كولين ، والبروستيجمين في إحداث السمية على الحشرات ، بعكس ما يحدث للثدييات . ولقد تجمع الآن العديد من الأدلة التي تؤيد فكرة عدم مقدرة المركبات الكاتيونية على النفاذ حتى العقدة العصبية ونسيج العصب الطرفي للحشرات ، مثال :

١ - المركبات الكاتيونية مثل اليوروساتيكولولين ، والتراميثيل أمونيوم توقف النشاط الكهربى في العقدة الخالية من الغلاف إذا استخدمت بتركيزات مرتفعة (١٠ - ٢ مولر) ، بينما لا تؤثر على العقدة المغلفة

٢ - يقوم مركب البروستيجمين بإيقاف عقد الجراد بكفاءة تعادل ١٠٠ مرة إذا عوملت الحشرات بالحقن ، عنه في حالة المعاملة القمية ، ومن ثم يتساوى تأثير مركب ال TEPP في

كل من طريقتى المعاملة .

٣ - وجد أن الحبل العصبى فى الصرصور الأمريكى المحتوى على ٧٠ ميكروجرام/جم أسيتايل كولين يفقد كميات ضئيلة للغاية نتيجة للمعاملة بالإيزيرين ، بينما وصل الفقد ٩ ميكروجرام/جم فى حالة الأحبال العصبية المعراة .

٤ - ثبت أن الأسيتايل نيوكولين لايمكن من الوصول إلى إنزيم الكولين إستريز فى حالة العصب السليم للصرصور الأمريكى ، بينما يتمكن من النفاذ وإحداث التأثير عند تحطيم غلاف العصب .

٥ - وجد أن مناهضات الكولين إستريز الكاتيونية أقل سمية بالحقن على الحشرات ، عنه فى حالة التدييات .

٦ - وجد العالم O'Brien أن مركب TEPP غير المتأين يثبط إنزيم الكولين إستريز فى الصرصور ذى الأحبال العصبية الموصولة بنفس القدر فى الأحبال المنقطعة ، بينما مشتقات مركب الأميون الرباعية مشطبات فقيرة فى الأحبال الموصولة ، ولكنها قوية جدًا فى المنقطعة .

وانطلاقًا من هذه الأدلة الستة يمكن القول إن الكاتيونات تنفذ بدرجة بسيطة وقليلة جدًا للجهاز العصبى فى الحشرات . والآن نساءل ما هو الموقف فى التدييات ، فقد سبق الإشارة إلى شدة سمية المركبات الكاتيونية عليها مما يؤكد أن التأين ليس عاملاً محددًا فى هذا الخصوص . وبوجه عام .. فإن المركبات الأيونية لا تنفذ للجهاز العصبى المركزى فى التدييات . ولقد اتضح أنها تحدث القتل عن طريق الفعل الطرفى ، ويحتمل نتيجة لإيقاف الانتقالات العصبية العضلية ، ومن ثم يحدث الخنق نتيجة لفشل أجهزة التنفس . ولقد ثبت أن الوصلات العصبية العضلية غير حساسة للمركبات الفوسفورية العضوية . وهذا يعتبر عاملاً محددًا للتخصص ، بالإضافة للاختلافات الفسيولوجية . وتشير الدراسات إلى صعوبة نفاذ الأنيونات إلى الجهاز العصبى المركزى فى الحشرات . وهذا لا ينطبق على مناهضات الكولين إستريز ، لأن المركبات الأنيونية ضعيفة التأثير على هذا الإنزيم ، نظرًا لضعف خاصية جذب الإلكترونات فى الفوسفور .

ويمكن التعميم بالقول بأنه فى حالة مناهضات الكولين إستريز ، بل فى حالة المركبات العصبية ، نجد أن وجود الكاتيونات يخلق درجة عالية من التخصص ، حيث تتسمم التدييات ، بينما لاتأثر الحشرات ، ومثل هذه المركبات يطلق عليها ميبدات متخصصة للتدييات Selective mammaticides .

Ionizable Compounds

(ب) المركبات القابلة للتأين

تناولنا فى النقطة السابقة المركبات الموجودة على صورة أملاح ، والتي تتأين فى أى وسط مائى ، بصرف النظر عن درجة الحموضة . وهناك مجموعة أخرى تشمل معظم المركبات ذات الشاطئ البيولوجى ، والتي تتوقف درجة تأينها على درجة الحموضة ، وهى تتمثل فى الأحماض والقواعد

(الضعيفة) .. وستنول هنا المعيار المعروف بال PK . والقاعدة عبارة عن مركب يستقبل بروتون مماثل في فاعليته أيون الأيدروجين ، كذلك فإن القواعد جميعها تتفاعل في الوسط المائي تبعاً للمعادلة :



وفي أى وقت من التفاعل يحتوى الوسط على جزء B حر ، وآخر بروتونى BH^+ . وتتوقف كمية الأخيرة على حموضة الوسط ، وكذلك على قوة القاعدة . فالقواعد القوية تأخذ بروتونات حتى على درجة الحموضة العالية ، بينما يحدث العكس مع القواعد الضعيفة . ويعبر عن قوة القاعدة بالاصطلاح PK_a ، وهو يساوى درجة الحموضة التى عندها يحدث دخول البروتونات فى ٥٠٪ من القاعدة . فالقواعد القوية لها رقم PK_a عال .

وبناء على ما سبقت الإشارة إليه ، فإن الصورة BH^+ لا تستطيع النفاذ داخل الحبل العصبي ، بينما تتمكن القاعدة الحرة B من النفاذ . وخلاصة القول إنه فى حالة وجود عدة قواعد فى وسط حامضى واحد (فيسولوجي) ، فإن النفاذية داخل الحبل العصبي تقل كلما زادت الـ PK_a ، ومن ثم تختلف الفعالية فى داخل الجسم . ولو كان سبب اختلاف فعالية مركب ما بين الحشرات والتدنيات هو النفاذية المختلفة فقط ، لكانت النسبة بين الفعالية (الحشرات/التدنيات) متساوية فى حالة المركبات غير المتأينة ، فالمركب ذو $PK_a = ٧$ يعنى أن نصف القاعدة ستأين فى الجسم ، ومن ثم تكون كفاءة المركب ضد الحشرات نصف كفاءته ضد التدنيات ، وكانت النسبة $\frac{LD_{50} \text{ للحشرة}}{LD_{50} \text{ للتأين}} = ٢$ ،

ومن هنا يمكن بمعرفة هذه النسبة التنبؤ بما سيحدث للمركب . وأثبتت التجارب العملية صحة هذا الافتراض فى العديد من الحالات ، وعدم مطابقته فى حالات أخرى . والسؤال المطروح الآن أنه لو وجد مركب قابل للتأين فى هيموليف الحشرة ، ويفصله عن الجهاز العصبي حاجز مانع لنفاذ الأيونات ، فإن الجزئيات غير المتأينة هى التى ستعبر هذا الحاجز ، ومايتبقى فى الهيموليف ستعاود الاثزان مرة أخرى ، معطية جزئيات غير متأينة تعبر للعصب ، وهكذا تستمر العملية ، ويكون التركيز داخل وخارج الحبل العصبي متساوياً ، ولكن لا بد أن يؤخذ فى الاعتبار هنا وجود الإنزيمات الهادمة التى تحلل بهذا الافتراض ، لذلك فإن الـ PK_a يؤثر على الزمن الذى تستغرقه العملية للوصول إلى حالة الاتزان ، فإذا كانت هناك قاعدتان PK_a لهما ٨ ، ٩ ، فإن معدل النفاذ الأولى فى الحبل العصبي سيكون أكبر بمقدار عشر مرات فى المركب ذى الـ $PK_a = ٨$ ، لأن ١٠٪ فقط من هذا المركب ستكون غير متأينة عند درجة حموضة ٧ ، بالمقارنة بـ ١٪ فقط للمركب ذى $PK_a = ٩$.

والوضع الآخر يتمثل فى وجود قاعدة واحدة تحت درجات حموضة مختلفة . ولقد ثبت أن النفاذية داخل العصب تزداد بارتفاع درجة الحموضة (أحسن الحالات حدثت بين ٧,٤ - ٩,٤) . وهناك بعض الباحثين الذين يعتقدون أن السبب يرجع إلى الاختلاف فى درجة

تنبيط الإنزيمات المستهدفة بدرجة أكبر من تأثير درجة الحموضة ، وهذا يؤكد أن الكاتيونات ذات نفاذية ضعيفة .

و خلاصة القول إنه في حالة المركبات العصبية التي لا تؤثر على التوصيلات العصبية العضلية يؤدي وجود مجموعة قاعدية إلى خلق تخصص في السمية تجاه الثدييات ، بالمقارنة بالحشرات . وكلما زادت قيمة الـ PKa للقاعدة ، زادت درجة التخصص .

Unionized Compounds

(ج) المركبات غير المتأينة

التخصص في مركب الشردان غير جدًا ، حيث إنه قاتل للحشرات الثاقبة الماصة ، وكذلك الثدييات ، ولكنه غير سام للذباب ، والصرصور ، وغيرها من الحشرات . والاعتقاد السائد الآن أن السمية ترجع إلى ناتج تمثيل المركب « الهيدروكسي ميثيل » ، وليس للأكاسيد النيتروجينية N-oxide . وهناك تفسيرات عديدة لهذه الظاهرة استعد منها مايقول بأن المركب يحدث له تنشيط فائق في الحشرات الحساسة ، وانهار فائق في السلالات غير الحساسة في الحشرات ، فلقد ثبت أن الصرصور الأمريكي قادر على إنتاج كميات كبيرة من ممثل الهيدروكسي ميثيل الذى يثبط نشاط إنزيم الكولين إستريز تمامًا ، ولكنه غير قادر على النفاذ داخل العصب ، ومن ثم لا يحدث تنبيط للإنزيم في واقع الأمر . والسؤال الآن : لماذا يقتل الشردان السلالات الحساسة ؟ والإجابة بسيطة ، ألا وهي أن هذه الحشرات بها جهاز عصبي أقل حماية ، وللأسف لا يوجد دليل على ذلك . وتحتاج هذه النقطة لدراسة مستفيضة للإجابة على عدة أسئلة ، مثال ذلك .. ماهى الصفات الفسيولوجية والبيوكيميائية التى تؤدى إلى فشل المثلاث النشطة للشردان ومشتقاته من النفاذ داخل عصب الحشرات أو الجهاز العصبي المركزى في الثدييات ؟ . ويمكن القول إن وجود مجموعة ألكيل فوسفور أميد في المركب الفوسفورى يؤدى إلى حدوث التخصص في السمية في الثدييات والحشرات .

Differences in attack on the target الاختلافات في درجة مهاجمة الهدف

هناك بعض العوامل التى تتدخل عند مهاجمة السم للهدف ، مثال :

- (١) قابلية السم لمكان التأثير الخارج .
- (٢) سهولة الارتباط بمجرد التوجية على المكان .
- (٣) التفاعل بمجرد الارتباط (في الحال أو بعد فترة) .
- (٤) سهولة الإزالة من على مكان التأثير .

وهذه العوامل تتأثر بطبيعة الهدف (الاختلاف في النشاط الإلكتروني قد يحدث اختلافات كبيرة في درجة تأثير هذه العوامل) ، وكذلك بالظروف البيئية السائدة ، مثل : درجة الحموضة ، والحرارة ، والتركيز الأيونى ، ووجود المواد المنشطة وغير المنشطة . ولو كانت هذه العوامل مختلفة

بين الكائن الصديق والعدو ، فإنه يمكن استغلال هذه الاختلافات لصالحنا عند تعميم المركب المناسب ، ولو أن ذلك يتطلب معرفة كاملة عن طبيعة السطح الذى يهاجمه المركب . وفى مجال ميبدات الآفات معروف فقط هذا الأمر بالنسبة لمناهضات إنزيم الكولين إستريز وبعض مركبات الكلورين . والسؤال الذى يجب عن نفسه هو ما إذا كان الاختلاف فى نشاط الكولين إستريز بين الأنواع يؤدى إلى إحدائى التخصص والاختيارية ، والأجابة بالطبع تؤيد هذا الاتجاه ، فقد وجد العالمان March & Metcalf أن مركب الداي أيزوبروبيل بارانتروفينيل فوسفورثيونات ذو سمية أكثر ٢٥٠ مرة ضد الذباب المنزلى ، بالمقارنة بالنحل . وفى المقابل كان كفاءته ضد الكولين إستريز ١٠٠٠ مرة فى الذباب ، عنه فى نح التل . وهذه العلاقة فى حاجة إلى تأكيد لسببين : الأول أن مركبات الفوسفورثيونات تحتاج إلى الأكسدة ، حتى تناهض الكولين إستريز فى الخارج *in vitro* ، ومن المحتمل أن التلبيط الذى حدث فى داخل جسم الحشرات يرجع إلى الشوائب ، وليس للمبيد . ولقد لاحظ Metcalf ومعاونوه عام ١٩٥٦ أن النحل يحتوى على كمية كبيرة من الإستريزات العطرية التى تحلل الباراثيون بسرعة كبيرة (الباراثيون عبارة عن مشتق الإيثيل للفوسفورثيونات) ، ومن ثم يمكن لإرجاع المناعة فى النحل إلى المقدرة العالية على تكسير المركبات ، ولو أن هذا غير وارد لشدة سمية الباراثيون على النحل . وتشير الدراسات على الثدييات إلى أن اختلاف السمية ، وبالتالى الاختيارية بين المبيدات الفوسفورية قد ترجع إلى الاختلاف فى نشاط إنزيم الكولين إستريز فى الكائنات المستهدفة .

وبنظرة إلى المستقبل نجد إنه يمكن تخليق مركبات متخصصة (ذات سمية عالية على الآفات ، ومأمونة على الإنسان والحيوان ... إلخ) داخل مجموعة المركبات الفوسفورية والكاربامات ، نظراً لمعرفة هدف هذه المركبات (الكولين إستريز) ، ولكن هذا غير وارد فى المركبات الكلورينية . وماتشاهده الآن فى البيروثينات المصنعة يثير من هذا المفهوم تماماً ، خاصة تلك المركبات التى تستخدم فى مجال الصحة العامة . ويعتقد أن نقطة البداية للحصول على سلاسل من المركبات المتخصصة تتمثل فى مركب كلوروأستات الصوديوم (فلوروأستيد أميد كمركب وسطي) ، حيث ثبتت شدة تأثيره على حشرات المن ، مع قلة سميته على الثدييات . وتعتبر ميبدات البيض نموذجاً متميزاً للمبيدات المتخصصة .

الفصل الثاني

العلاقة بين التركيب الكيميائي للمبيدات
والتأثير البيولوجي ضد الآفات

أولاً : مقدمة

ثانياً : النشاط والفاعلية الكيميائية

ثالثاً : العلاقة بين التركيب الكيميائي والفاعلية البيولوجية

الفصل الثانى

العلاقة بين التركيب الكيميائى للمبيدات والتأثير البيولوجى ضد الآفات

أولاً : مقدمة

من أصعب الموضوعات التى يمكن تناولها فى مجال مبيدات الآفات بوجه خاص ، والكيميائيات الزراعية بوجه عام ، محاولة إيجاد علاقة يمكن تعميمها بين التركيب الكيميائى والصفات الطبيعية لأى مركب ، والنشاط البيولوجى ضد الآفة أو مجموعة الآفات المستهدفة ، ونفس الشيء مع السمية الحادة أو المزمنة ، وكذلك التأثيرات الطفرية والسرطانية على الإنسان وحيوانه المستأنسة . وكل ماذكر فى هذا الموضوع مجرد محاولات أو اجتهادات تناولت تجميع المعلومات المتاحة عن مجموعة معينة من المركبات تشترك فيما بينها فى أساس معين ، ولكنها تختلف فى المجموعة الفعالة المرتبطة بهذا الأساس . ومما لاشك فيه أن القرن العشرين - خاصة العشرين سنة الأخيرة - قد شهد ثورة خيالية فى مجال تخليق المركبات الكيميائية العضوية وتطويرها فى كافة المجالات الزراعية والصحية والموائية وغيرها . ويمكن القول إننا مازلنا ننتظر الكثير فى مجال الزراعة ، وخاصة مايتعلق بمكافحة الآفات الضارة . ولقد تناولنا فى باب سابق مدى صعوبة الحصول على مركبات ذات درجة عالية من التخصص والاختيارية تتيح لها إحداث الأثر البيولوجى المطلوب ، مع أقل أضرار ممكنة على مكونات البيئة .

ويمكن القول إن جميع المركبات الكيميائية دون استثناء لها شكل معين من النشاط البيولوجى ، وهذا ينطبق على الموجودة طبيعياً فى النباتات ، أو التى تنتج بواسطة الكائنات الحية الأخرى ، وكذلك المواد المخلقة غير العضوية والعضوية . ومنذ بدأ الكيميائيون استخلاص المواد الطبيعية وتفتيتها لمعرفة تركيبها الكيميائى ومحاولات تخليقها ، بدأ مجال دراسة العلاقة بين التركيب الكيميائى والنشاط البيولوجى فى الازدهار ، لأنه يمثل المدخل الطبيعى والوحيد للكشف عن تركيبات جديدة ذات نشاطات بيولوجية متباينة . وهذه الدراسات تساهم لحد كبير فى تحديد ميكانيكية التأثير ، وكذلك موضع التأثير ، وطبيعة المستقبل الذى سيتأثر بهذا المركب محل الدراسة . وهذا يفيد علماء الكيمياء التخليقية ، والعضوية ، والحوية ، والمشتغلين بعلم السموم . ويجب التنويه إلى أننا سنتناول

في هذا المقام المركبات ذات التأثير البيولوجي ضد الآفات التي تضر بالإنسان ومزروعاته وحيواناته المستأنسة ، بما فيها الحشرات ، والفطريات ، والحشائش ، والنباتات وغيرها ، وليس معنى عدم وجود نشاط بيولوجي لمركب معين ضد الآفات أنه لا يحدث أية تأثيرات بيولوجية على جميع الكائنات الحية ، فقد لا يؤثر المركب على الحشرات ، على سبيل المثال ، ولكنه يحدث تشوهات على النباتات ، أو سرطانات في الإنسان والحيوان ، أو يكون له فعل دوائى نافع ، وهكذا كما يتضح من النقاط الآتية :

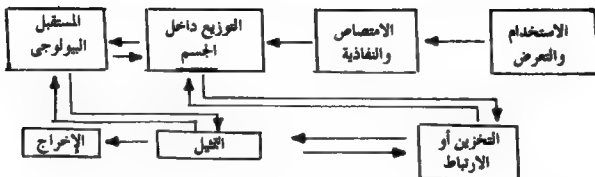
Bilological Activity

١ - النشاط البيولوجي

من الثابت أن الكائن الحي يتركب من نظام ديناميكي كيميائى ، وهو يؤدي وظيفته في الحياة بفعل العديد من التفاعلات الكيميائية المعقدة ، والتي تحدث باستمرار ، ودون انقطاع ، ولكن في توازن دقيق لا يملك معه الباحث سوى الانبهار بقدرة الخالق سبحانه وتعالى العلى القدير من له في خلقه شئون . ومن الطبيعى أن نواجه أى جسم غريب أو مركب كيميائى ، بما فيه المبيد أو السم ، في هذا النظام المحكم التوازن لابد أن يؤدي إلى إحداث خلل ، ودرجات متفاوتة ، في هذا النظام الحيوى . ويحدث الخلل نتيجة لعمليات التثبيط ، أو التنشيط ، أو التداخل مع واحد أو أكثر من التفاعلات البيوكيميائية ، أو المكونات الجسمية التي تلعب دورًا رئيسيًا في استمرار الحياة . والمركب الذى يحدث هذا الخلل يطلق عليه « المركب ذو النشاط البيولوجي » . وتؤدي معرفة مكان تأثير المادة الغريبة « Critical Site » ، وكذا ميكانيكية تفاعل المركب إلى إمكانية قياس درجة النشاط الحيوى بصورة مباشرة عن طريق قياس درجة تثبيط ، وتنشيط نظام إنزيمى معين داخل الجسم . ولقد جرى العرف في حالة مبيدات الآفات أن يقاس نشاط المركبات بتقدير النسبة المثوبة للكائنات الحية التي ماتت بتأثير المبيد ، دون حاجة لمعرفة طريقة التأثير Mode of action على المستوى الجزيئى . وفي حالة الثدييات التي تسممت بفعل المبيدات الفوسفورية العضوية ، فإن التأثير الحيوى يظهر ويتأكد من خلال الفشل في عملية التنفس ، وهو تأثير ظاهرى ، بينما النشاط الحيوى الحقيقى لهذه المركبات يقع في نطاق تثبيط نشاط إنزيم الأسيتايل كولين إستريز .

وكما سبق القول .. فإن الدراسات التي تتناول الربط بين النشاط البيولوجي والتركيب الكيميائى معقدة جدًا ، وحتى وقتنا هذا مازالت تعتمد - في المقام الأول - على الملاحظات التجريبية . ويمكن الحصول على هذه العلاقة من تتابع الأحداث ، بداية من التطبيق أو التعرض للمادة السامة ، حتى وصولها لمكان التأثير « المستقبل البيولوجي » « Biological receptor » ، والتفاعل معه وإحداث الضرر النسيى ، كما يتضح من شكل (١-٢) :

وهناك العديد من العوامل التي تتنافس من أجل الاحتفاظ بالمركب الكيميائى ، والحيلولة دون وصوله أو تعطيل وصوله إلى مكان التأثير البيولوجي . ومن أهم هذه العوامل :



شكل (٢ - ١) : العوامل التي تتعرض سبل المبد من وقت المعاملة وحتى وصوله للهدف والمخلص منه .

١ - تعطيل نفاذية وانتقال المركب إلى مكان التأثير .

٢ - عمليات التفصيل الهدمي .

٣ - التخزين والارتباط في الأنسجة الحاملة .

٤ - التخلص من المركب بوسائل الإخراج المختلفة .

وتتوقف أهمية ودور كل عامل من الأربعة على الصفات الطبيعية والكيميائية للمادة الغريبة . وخلاصة القول إن المركب الكيميائي لا يجب أن يكون ذا تركيب كيميائي يجعل له مقدرة على التفاعل مع المستقبل الخاص به فقط ، حيث لكل مركب أو مجموعة من المركبات المتائلة « مستقبل متخصص Specific receptor » ، بل يجب أن تكون له صفات تركيبية تسمح له بالتغلب على العوامل الأربعة السابقة ، والتي تتعوق وتمنع وصوله لمكان التأثير .

ولإجراء الدراسات المتعلقة بالتركيب الكيميائي والنشاط البيولوجي يتم نزع أو فصل العضو أو النسيج من الكائن الحي ، أو الحصول على الإنزيم المستهدف وتقنيته والاحتفاظ به في صورة حية ، دون أية تغيرات في الخواص الفسيولوجية المعنية ، ثم يضاف له المركب محل الدراسة خارج النظام الحيوي للكائن . ويطلق على هذه الطريقة *In Vitro* (خارج النظام) ، وهي تتم تحت ظروف أقل تعقيداً ، حيث تحدث ملامسة مباشرة للمركب مع مكان التأثير البيولوجي . وتنفذ هذه الطريقة في تحديد طبيعة المستقبل . وقد ثبت أن معظم السطوح المستهدفة من قبل ميبدات الآفات ثلاثية الأبعاد . ويعتمد نشاط أى مركب كيميائي خارج الكائن الحي في البداية على الصفات الفراغية للمركب ، خاصة الحجم ، والشكل ، والوضع الفراغي الكيميائي للجزيء . وهذه الصفات هي التي تحدد الوضع النسبي للمجموعات المستبدلة التي من خلالها يتم الارتباط أو التفاعل مع المستقبل البيولوجي . ويحدث العديد من التفاعلات الكيميائية بين المبيد والمكونات الخلوية ، بداية من تكوين

الروابط الاشتراكية غير العكسية إلى تكوين المعقدات العكسية ، كما في حالة الروابط الألدوجينية ،
توى فاندرفالس ، والروابط الكارهة للماء .

حدث النشاط البيولوجى المثلث إذا كان حجم الجزيء والوضع الفراغى الكيميائى للمعبد
يسمحان له بالاقتراب والوصول والارتباط بسطح المستقبل البيولوجى المتخصص . وكذلك يجب
أن تكون للمعبد خواص معينة تسمح له بعبور واجتياز واحد أو أكثر من الأغشية الدهنية ، أو
الحواجز غير المنفذة للأيونات ، والتي تمنع من الوصول لمكان التأثير . وبناء على هذا الوضع أصبح
واضحاً أن الخواص الطبيعية للمركب يمكن أن تؤثر بدرجة كبيرة مميزة على النشاط الحيوى ، حتى
لو كان المركب يملك جميع المتطلبات التركيبية الكيميائية لإحداث الفعل السام . ومن أمثلة الخواص
الطبيعية ، معامل توزيع المركب بين الليبيدات والماء ، والتفرق الأيونى ، والتي ثبت دورها الهام
والمؤثر على النشاط البيولوجى . وفى العديد من الحالات يكون مكان التأثير بعيداً عن مكان المعاملة
أو التعرض للسّم ، ومن ثم لا بد من نفاذية المركب من خلال الأنسجة المختلفة ، مثل : جلد
التنديات ، وطبيعة الكيوتيكال السطحية المحبة للدهون فى الحشرات ، والجدر السيلولوزية للخلايا
النباتية . وبعد نفاذ المركب فى هذه الأغلفة الخارجية (الوسيلة الأولى للدفاع) يجب أن يتحرك
بحرية ويعمل نسيى خلال العديد من الأغشية الدهنية البروتينية ، حتى يصل لمكان التأثير ويتفاعل
معه . ونجد الإشارة إلى أن المركب أثناء الانتقال يتعرض لفعل الأحماض القوية ، كما فى العصير
المعدى للتنديات ، أو لفعل القلويات ، كما فى أمعاء يرقات حرشقية الأجنحة . كما يجب أن يكون
المركب قادراً على مقاومة عوامل الهدم الانتهارى بواسطة إنزيمات التحلل المائى ، وكذلك يتجنب
المركب الارتباط مع المواد البروتينية وتلك المحبة للدهون فى الوسط الموجود به داخل جسم الكائن
الحى .

ولهذه الأسباب يجب الاحتياط والحذر فى افتراض أو تخمين التأثير المحتمل داخل الكائن الحى *In vivo*
لأى مركب كيميائى ، استناداً إلى التأثيرات التى أسفرت عنها التجارب فى الخارج . وتشير
النتائج أنه فى أغلب الأحوال يكون المركب ذو النشاط البيولوجى فى الخارج عديم النشاط عند
تطبيقه على الكائن الحى السليم . وفى الجانب الآخر تؤدي عمليات التمثيل والتحللات داخل الجسم
إلى تكوين مركب أو مركبات ذات نشاط بيولوجى أعلى مما يحدده المركب الأصل فى الخارج . وعلى
سبيل المثال .. ميد الباراثيون غير نشط كمنافض للكولين إستريز خارج الجسم ، بالرغم من سميته
الشديدة داخل الجسم نتيجة للأكسدة وتحوله إلى البارالوكسون الشديد المناهضة لهذا الإنزيم .

Absorption and distribution

٢ - الامتصاص والتوزيع

لكى يعطى المركب الكيميائى تأثيره البيولوجى يجب أن يكون قادراً على النفاذ خلال العديد من
الحواجز المتتالية ، بداية من معاملة الكائن الحى ، حتى وصوله للمستقبل الكيميائى ، وبذلك يمكن

تفسر عدم إحداث التأثير السام داخل الجسم للمركبات الفعالة خارجه نتيجة لعدم احتوائها على الصفات الطبيعية والكيميائية التي تسمح لها بالعبور خلال واحد أو أكثر من الحواجز البيولوجية ، والتي يمكن تقسيمها إلى :

١ - الحواجز الخارجية External barriers .

٢ - الحواجز الداخلية Internal .

والخارجية تشمل كيو تيكل الحشرة ، وجلد الثدييات ، والأغشية البكتيرية ، والكيوتيكل الخارجى للنبات ، ويطلق عليها الحواجز الغشائية . والحواجز الداخلية تشمل الأغشية التي تحيط بالأعضاء الداخلية ، مثل : النسيج الطلائي في المعدة والأمعاء ، وسائل البلازما المخي الشوكي في الثدييات ، والنسيج الطلائي للمعى الأوسط وغلاف العقد العصبية في أنواع الحشرات المختلفة . وهذه الأغشية لا تخمس الأنسجة الرقيقة فقط من التلف الميكانيكى ، ولكنها تؤدي وظيفة في غاية الأهمية تتمثل في اختيار المواد التي يسمح لها بالمرور . وهناك أغشية أخرى تحيط بخلايا الأنسجة والأجسام الخلوية ، مثل : الميتوكوندريا ، والنواة .

Membrane penetration

(١) النفاذية لخلل الأغشية

تركب معظم الأغشية البيولوجية من طبقة مزدوجة من الليبيدات مغطاة من الجانبين بطبقة من البروتين . وتكون الخزيئات الدهنية في وضع عمودي على سطح الغشاء . والتهايات الخبة للماء ترتبط بمجموعات على البروتين . وقد ثبت أن مقدرة أى مركب على النفاذ تعتمد بدرجة كبيرة على معامل التوزيع بين الدهون ، والماء . والمركب الغريب المحب للدهون lipophilic يمر من الأغشية بعملية الانتشار البسيط ، وتبدأ بالمرور من الوسط المائى إلى الوسط الدهنى للغشاء ، وإلى حد معين يتوقف على معامل التوزيع السابق الإشارة إليه ، ثم يحدث الانتشار التدريجى عبر الغشاء ، ثم تنتقل المادة إلى الوسط المائى على الجانب الآخر طبقاً للقوانين الطبيعية لإحكامه باتزان التوزيع . ويستمر التحرك عبر الغشاء ، وعند الاتزان يكون تركيز المادة على جانبي الغشاء مساوياً للوحدة ، وهذه النسبة نادراً ما تحدث مع المواد القليلة الذوبان في الدهون . والمركبات العضوية القطبية القليلة الذوبان في الدهون تنفذ من الغشاء بصعوبة والمواد التي تتأين تأيناً كاملاً سوف تتأثر أثناء مرورها إذا لم تحتو على مجموعات محبة للدهون .

ومن المعروف أن العديد من المبيدات تكون أمحاض أو قواعد متأينة ، ودرجة التأين تؤثر في ثابت التوزيع ودرجة حموضة الوسط المحيط . وبالرغم من أن الخواص الطبيعية السالفة الذكر (التوزيع والحموضة) تعطى مؤشراً يفيد في التنبؤ بمعدل نفاذية المركب الغريب نود التنبيه إلى أن الأغشية البيولوجية لا تعمل كحواجز مطلقة لجميع الخزيئات المتأينة ، ولكن يمكن القول إن تأثيرها سلبى . وعلى سبيل المثال .. مناهضات إنزيم الكولين إستريز الفوسفورية والكارباماتية لكى تحدث فعلها

الإبدي لا بد أن يمر خلال غلاف العقدة العصبية ، وهذا يتوقف على اخواص الطبيعية والكيميائية للتركيب

ولقد درس تأثير حجم الجزيء على معدل النفاذية خلال العقدة العصبية ، ولقد اتضح أنه عند تغيير المجموعات الألكيلية في السلسلة الجانبية للتركيب دون تغير القطر الجزيئي تزداد النفاذية بزيادة عدم القطعية . وفي الحالات التي يزداد قطر الجزيء نتيجة لزيادة المجموعات الجانبية يحدث نقص في معدل السريان عند التغير من (ك يد ٣) إلى (ك يد ٩) ، وحدث العكس ، حيث زادت النفاذية في المركب ذي (ك يد ١١) ، وهذا معناه أن الزيادة في عدم القطعية أكبر من الزيادة في قطر الجزيء . من هذه الدراسات ثبت أن غلاف العقدة العصبية في الحشرات يقلل نفاذية المواد المتأينة بمقدار من ٥ - ١٥ ضعف ، وهذا سبب انخفاض سمية كثير من المواد المتأينة والمقاولة للتأين (مثبطات الكولين إستريز) في الحشرات ، بينما هذه المواد ذات سمية عالية على الثدييات ، نظراً لأن نظام « الأستينيل كولين - كولين إستريز » في هذه الكائنات غير محمي بحاجز أيوني . وعلى سبيل المثال : فإن مركب الأميتون ذا الحموضة ٨,٥ يظهر سمية على الفئران تعادل ٣٣٠ مرة لما يحدثه على الذبابة المنزلية . وهذا يفسر على أساس النفاذية الضعيفة نسبياً للأميتون المتأين . وهناك بعض مركبات الكاربامات المتأينة ، والتي لها سمية منخفضة للحشرات ، بالرغم من النشاط العالي لهذه المركبات كمناهضات لإنزيم الكولين إستريز خارج جسم الكائن الحي *in vitro* . ولقد ثبت أن مركبات النيكوتينويدز التي لها قيم من ٧,٤ - ٩ ذات نشاط إبدي تجاه الحشرات ، والمركبات القاعدية تنفذ بصعوبة عند الحموضة الفسيولوجية .

Integumental membrane

(ب) النفاذية خلال الجلد

كما سبق القول إن المركب لا بد أن ينفذ خلال الحاجز الخارجى لكي يحدث التأثير السام . ومن الثابت اختلاف طبيعة الجدار الخارجى بدرجة كبيرة في الكائنات المختلفة . وعموماً .. أثبتت الدراسات أنه يتكون من طبقة خارجية محبة للدهون (غير حية) ، وأخرى غير محبة للماء ، أى أكثر قطعية . وتشابه طبقة الجلد الخارجية أو البشرة في جلد الثدييات لحد كبير طبقة الكيوتيكل السطحية في الحشرات ، وكذلك الطبقة الشمعية لكيتين النباتات . كما أن نسيج الأدمة في الثدييات يماثل الكيوتيكل الداخلى والخارجى في الحشرات ، حيث يحتوى كل منهما على أسجة منفذة بدرجة معينة من القطعية . وتعزى السمية المنخفضة لمركب الد.د.د.ت على الثدييات عن طريق الجلد إلى عدم قدرة هذا المركب على النفاذ خلال الجلد . ومن الغريب أن نصف فترة الحياة لهذا المركب في الفئران والصراصير متماثلة (٣٦ ساعة) ، بمعنى أن الاختلاف في السمية لا ينشأ عن عملية النفاذ ، ولكنه يرجع إلى الاختلاف في معدل تمثيل الد.د.د.ت في الحيوانات والحشرات . وعموماً .. يمكن القول إن النفاذية خلال جلد الحشرات تزداد بزيادة قابلية المركب للذوبان في الدهون . وتؤدي إذابة المركبات العضوية ذات القطعية العالية في الأسيتون إلى زيادة معدلات نفاذيتها خلال جدار

الحشرة بدرجة تفوق تفضية المبيدات العديدة القطبية كالـ د.د.ت .

وخلاصة القول إن المركب لا بد أن تكون له درجة اتزان معينة بين معدل الإذابة في الدهون والماء
Hydrophile-Lipophile balance (HLB) ، فالמיד ذو القطبية العالية لا يمر من الجدار الخارجى للكائن
(المحب للدهون) إلا إذا أذيب في مذيب مناسب ، بينما المادة غير القطبية تفشل في الوصول لمكان
التأثير داخل الجسم ، حيث الوسط قطبي .

Storage and binding

(جـ) التخزين والارتباط

من المعروف أن المبيدات الكلورينية ، مثل الـ د.د.ت ، وهي محبة للدهون تنتقل من سوائل
الجسم المائية إلى الأنسجة الشحمية (الدهنية) . ومن الطبيعي أن تخزن في الدهون ، ومن ثم يقل
التركيز وبذلك لا تحدث السمية ، وتتوقف الكمية المخزنة على كمية المبيد في الدم ، وكذلك على
كمية الدهن . وبعض المواد النشطة بيولوجياً قد تتحد أو ترتبط مع بروتينات البلازما ، مما يؤثر على
درجة التأثير البيولوجي وطول فترة التأثير . والاتحاد مع أماكن الارتباط البيولوجية عملية عكسية ،
حيث توجد الصورة المرتبطة وغير المرتبطة في حالة اتزان في جميع الأوقات .

٣ - التداخلات بين التركيب الكيميائي والمستقبل

Chemical receptor Interactions

يعتبر التفاعل بين المركب الكيميائي والمستقبل البيولوجي من أهم العوامل التي تحدد وصول
المركب للهدف وإحداث التأثير السام . ومن الثابت أنه قبل أن يتم هذا التفاعل يجب أن تكون
للمركب مقدرة على الاقتراب من أماكن معينة ومتخصصة على سطح المستقبل . وهذه الأماكن
غالباً ما تكون مراكز وظيفية لبروتينات الإنزيم المستهدف ، ولا بد أن تكون للمبيد صفات تركيبية
معينة ، حتى يحدث تلائم وتكامل للمركب مع سطح الإنزيم الذي يحدث عنده التفاعل . ومن أهم
هذه الصفات حجم وشكل الجزيء ، والوضع الفراغي ، وكذلك التوزيع الإلكتروني . ولا بد من
احتواء المركب على مجاميع كيميائية قابلة للاتحاد أو التفاعل مع المجموع المتخصصة على سطح
الإنزيم . وهناك قوى متعددة للارتباط بين المبيد والسطح ، منها :

Ionie Forces

(أ) القوى الأيونية .

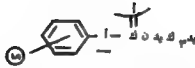
الإنزيم بروتيني التركيب ، ويحتوى على عدد من المجموعات القابلة للتأين عند درجة الحموضة
الفسيولوجية ، ويحدث الجذب الكهربي بين الأجزاء ذات الشحنة المعينة من سطح الإنزيم والمبيد في
المكان المحتوى على شحنة مختلفة . وهذا الجذب الكهربي يلعب دوراً هاماً في ربط الإنزيم مع مادة
لتفاعل Substrate-Enzyme binding . ويحدث ذلك أثناء التحليل المائي للأستاتيل كولين في وجود إنزيم
لكولين إستريز الذي يحتوى سطحه على مكان أنيوني يرتبط بذرة النيتروجين الرباعية الموجودة في

الأسيتايل كولين (المجموعة الكاتيونية) . ولقد أوضحت الدراسات أن النشاط البيولوجي للمركب تتحدد درجته بطول المسافة بين الموضع الأنويوني والإستراتي . فالتركيب المناهض للنشاط الإنزيمي بدرجة كبيرة لابد أن يحتوى على مجموعة كاتيونية على مسافة معينة من المكان الإستراتي . وتظهر هذه الحقيقة إلى حد معين مع كل من المبيدات الفوسفورية العضوية والكاربامات . ومن المحتمل أن النشاط البيولوجي للنيكوتين ومركباته يعتمد إلى حد كبير على التشابه بين تركيبها والأسيتايل كولين ، ومن ثم تكون له القدرة على الارتباط بالمكان الأنويوني عن طريق الجذب الكهربي .

(ب) قوى فاندر فالس والروابط الكارهة للماء

Hydrophobic bonding and Van der Waals Forces

يرجع الجذب بين المجموعات غير القطبية إلى قوى فاندر فالس . ويزداد الارتباط عندما تقترب المجموعات المتفاعلة مع بعضها . ودور هذه القوى في النشاط البيولوجي غير محسوس ، بينما الارتباط الكاره للماء ذو أهمية كبيرة في تفاعل الجزيئات الصغيرة مع المستقبلات البيولوجية . وهذا الارتباط ينتج من طرد جزيئات الماء بين مجموعتين كارهتين للماء . ولقد أثبتت الدراسات أن النشاط التثبيطي يزداد بزيادة طول السلسلة الألكيلية ، ويصل النشاط البيولوجي أقصاه في المركبات ذات الست ذرات كربون ، وبعد ذلك يظل النشاط ثابتاً بالرغم من زيادة طول السلسلة الكربونية . وترتبط مقدرته المبيدات الفوسفورية في تثبيط الكولين إستريز بالقابلية العالية لذرة الفوسفور تجاه الإلكترونات . وتحسن هذه الخاصية بوجود بعض المجموعات التي لها قدرة على سحب الإلكترونات ، مثل P-nitrophenol في البارالوكسون . ومرة أخرى تحدد هذه الخاصية قدرة المركبات على الارتباط بالجزء المحب للنواة Nucleophilic على المركز النشط . ولا يشترط وجود هذه الخاصية إذا كانت السلسلة الجانبية تحتوى على مجموعة كاتيونية قادرة على الارتباط بالمكان الأنويوني على سطح الإنزيم ، وتبدو المركبات التي لا تحتوى على المجموعة الكاتيونية (دون صفات إلكتروفيلية) شاذة ، حيث إنها تحدث نشاطاً عالياً للكولين إستريز . وقد استنتج أن التثبيط العالي لمركبات الفوسفات الألكيلية والفوسفورثيولات ينتج من الارتباط الكاره للماء القوى على سطح الإنزيم ، ولقد اتضح أن النشاط التثبيطي لمركب الفيناييل - ن - ميثايل كاربامات على إنزيم الكولين إستريز يرتبط بدرجة كبيرة بالملاءمة الحربية للمكان النشط ، وكلما زاد حجم الألكيل المستبدل (ر) على حلقة الفيناييل ، يبرء من النشاط التثبيطي . وفي جميع الحالات وجد أن الاستبدال في الموضع « ميثا » على الحلقة هو الأمثل . وقد ثبت أن الارتباط قد يحدث بمنطقة تبعد ٥ أنجستروم عن المركز النشط . وقد افترض أن مكان ارتباط الألكيل مماثل للمكان الأنويوني للإنزيم ، والاتحاد ناتج من رابطة فاندر فالس ، وهذا هو نفس المكان المسئول عن ارتباط الألكيل فوسفات ، والذي يبعد بمسافة ٤ أنجستروم من المركز الإستراتي شكل (٢ - ٢) .



شكل (٢ - ٢) : التركيب العام لمركبات الفينيل - ن - ميثيل كاربامات .

و خلاصة القول إن الإحالات الكارهة للماء « هيدروفوبية » يمكن أن تحسن من مقدرة المركبات على أن ترتبط ، وبالتالي تتفاعل مع المستقبلات البيولوجية بدرجة ملحوظة من خلال قوى فاندرفالز والهيدروفوبية ، وفي بعض الحالات كما في الفوسفات الألكيلية قد يعوض هذا التحسن عدم تفاعل المجموعة الوظيفية .

Dipole - dipole

(ج) تفاعلات الازدواج القطبي

بالإضافة إلى الجذب الكهربي بين الجزيئات والمستقبلات التي تحمل شحنة عكسية ، فإنه يمكن أن يحدث جذب إلكتروستاتيكي من خلال الازدواج القطبي للأقطاب المشحونة بشحنتين مختلفتين تتأني من وجود مركزين ، أحدهما غنى ، والآخر فقير في الإلكترونات على كل من المستقبل والمركب الكيميائي المتفاعل . ومن أهم هذه التفاعلات تكوين الرابطة الأيدروجينية . وقد تتكون معقدات مشحونة نتيجة للارتباط الجزيئي بين المركبات التي تعطي إلكترونات ، والأخرى التي تستقبلها ، وهذا يحدث مع بعض المبيدات الكلورينية التي تؤثر على الوظائف العصبية في الحشرات والتدييات ، حيث إن ال د . د . ت يمكن أن يتحد مع بعض مكونات الحبل العصبى في الصرصور . وثبت أن مقاومة الصرصور الألماني لفعل الديلدرين ترجع إلى نقص قدرة المركب على الارتباط بالمكونات العصبية في الحشرة المقاومة .

Covalent bonds

(د) الروابط الاشتراكية

وجد أن المواد القادرة على التفاعل مع المستقبل من خلال تكوين الروابط الاشتراكية لها تأثيرات سامة عالية للعديد من صور الحياة ، كما في المواد المؤكسدة (الحزردل الكبرى النيتروجيني - ألكيل ميثان سلفونات - إيثيلين أمين) ، والتي تستخدم كمعقمات كيميائية ، أو لعلاج السرطانات .

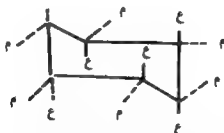
شكل وحجم الجزيء Molecular shape and size من أهم العوامل التي ترتبط بالنشاط البيولوجي للمركب . ولقد أثبتت الدراسات أنه لكي يبدأ النشاط البيولوجي لابد أن يناسب المركب سطح المستقبل . وفي بعض الحالات يتوقف النشاط على وجود الحلقة العطرية المسطحة ، وهذا هو سبب قلة نشاط المركب (١) بمقدار ١٠٠٠ مرة أقل من المركب (٢) تجاه إنزيم الكولين إستريز .

شكل (٢-٣) وفي مركبات الفينائل كاربامات وجد أنه في حالة استبدال الهالوجين ، فإن النشاط النشيط والسمية على الكولين إستريز ترتبط أو تزداد بزيادة قوى فاندرفالس لذرة الهالوجين ، خاصة في الوضع أورثو ، مما يؤكد أهمية الملازمة الجزيئية للكاربامات مع المكان المنشط للإنزيم . ومبيدات الكلور الحلقية « السيكلوديين » من أحسن الأمثلة عن أهمية الشكل والحجم الجزيئي للنشاط البيولوجي . ولقد ثبت أن وجود مركزين ذوى كهربية سالبة في هذه المركبات ضرورى لإحداث التركيب الفعال . وفي مركب الديلرين ثبت أن مشابه الـ *exo-epoxide* أكبر سمية على الذباب المنزلى بحوالى ٦ مرات من المركب المشابه *endo-epoxide* .



شكل (٢ - ٣) : العلاقة بين شكل وحجم جزيء المبيد على مقدرة تثبيط نشاط أنزيم الأسيتيل كولين إستريز .

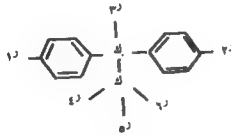
والاختلاف الكبير في القدرة الإبادة لمشابهات الهكساكلورسيكلوهكسان يوضح أهمية شكل وحجم الجزيء في تقدير النشاط البيولوجي ضد الحشرات المستهدفة . فالاستبدال على ذرات الكلور الست في الجزيء يمكن أن يحدث في مستوى الحلقة (م) ، أو عمودياً (ع) ، لذلك فإن المشابهات تتوقف على وضع ذرات الكلور الست في الحلقة . ومن المشابهات العديدة توجد المشابهة « جاما » ، حيث توجد ذرات الكلور في الترتيب ع ع م م م ، وله نشاط إبادة ملحوظ شكل (٢-٤) .



شكل (٢ - ٤) : أثر وضع ذرات الكلور على حلقة البنزين والفاعلية .

ومن الممكن أن يتكون مركزان سالبا الكهربية من الوضع الفراغى لذرات الكلور فى مستوى الحلقة والعمودية عليها . وطريقة إحداث الأثر السام لهذه المركبات يرتبط بالمقدرة على التفاعل مع مكونات الجهاز العصبى المركزى . ويبدو أن إحداث القتل يرتبط بالحجم الكلى والترتيب الفراغى لهذه المركبات بما يحدد مقدرة المركزين السالبيين على الاقتراب من بعض المراكز الموجودة على المستقبلات Receptors . والدراسات الحديثة للعلاقات بين التركيب والنشاط على عدد كبير من مشتقات الد.د.ت تؤكد أن النشاط الإبادى لهذه المركبات يرتبط أيضاً بحجم وشكل الجزيء ، والفاعلية ترتبط بدرجة ملحوظة بطبيعة المجموعات الاستبدالية من ١ر حتى ٦ر .

والاستبدالات من ٣ر حتى ٦ر تؤدي إلى تكوين مركبات مختلفة الفاعلية والسلوك تختوى على واحد أو أكثر من المجموعات : أيدروجين - فلور - كلور - بروم - ميثايل - ميثوكسى - نيترو - سيانو .. أما الاستبدالات فى الجاميع ١ر ، ٢ر غالباً ما تكون مجموعات صغيرة غير قطبية ، مثل : الفلور ، والكلور ، والبروم ، والميثوكسى ، والأيزوكسى ، والإيثايل حتى يمكن الحصول على أقصى فعالية ونشاط إبادى (شكل ٢-٥) .

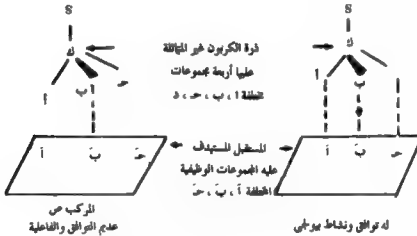


شكل (٢ - ٥) : أثر المجموعات الاستبدالية على فعالية الد.د.ت .

الكيمياء الفراغية Stereochemistry : الترتيب الفراغى الكيميائى لأى مركب له نشاط بيولوجى يعكس بوضوح الفراغ الكيميائى لسطح المستقبل من مفهوم ضرورة حدوث مواعمة بين المركب والمستقبل target site . وإذا وجدت المادة فى أكثر من ترتيب فراغى يلاحظ أن مشابهة واحداً فقط هو القادر على إحداث الاستجابة والفعل البيولوجى . ومن الثابت أن المشابهات الخاصة بالمركب الواحد تختلف فى احتلال المجموعات الاستبدالية لمواقع مختلفة فى الفراغ ، والتخصص أو الوضع الفراغى يفسر طبيعة وميكانيكية التفاعلات بين المركب (المبد) والمستقبل (فى الآفة المستهدفة أو الكائن الحى) . وسنتناول باختصار التفاعلات بين المركب (المبد) والمستقبل (فى الآفة المستهدفة أو الكائن الحى) . وسنتناول باختصار شديد التشابه الضوئى والهندسى :

أ - التشابه الضوئي Optical isomerism : المركبات التي تحتوى على ذرة رباعية التكافؤ ، ومرتبطة بأربع مجموعات استبدالية مختلفة يوجد لها مشابهاً يطلق عليهما Enantiomorphs ، أحدهما عمودى للآخر فى المرآة . الأول يسر . انحراف الضوء المستقطب إلى اليمين (+) ، والآخر إلى اليسار (-) ، وكذلك يوجد لكل مشابه ترتيب فراغى معين وواحد يجعله يتلام مع السطح المستقبل .

ويشكل (٢-٦) يوضح هذا الوضع ، فإذا كانت الاستجابة البيولوجية للمركب تعتمد على المجموعات الطرفية أ ، ب ، ج ، والتي تتلام مع المجموعات الوظيفية أ ، ب ، ج الموجودة على سطح المستقبل ، فإن المشابه س هو الذى يملك التوافق ، وبالتالي يحدث الفعل البيولوجى ، بينما المركب ص غير قادر على إحداث التفاعل :

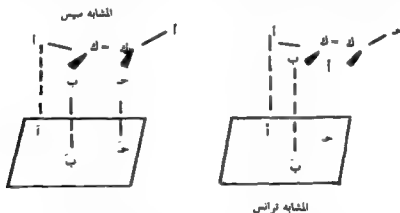


وإذا ارتبط النشاط البيولوجى بارتباط المركب بالمستقبل خلال مجموعتين فقط من المجموعات الاستبدالية ، فإن المشابين يحدثان استجابة بيولوجية . ومن أمثلة المركبات التي لها مشابهاً ضوئية ذات نشاط وفعالية مختلفة تلك التي تتواجد طبيعياً ، حيث إن المشابه الطبيعى وحده يحدث الأثر البيولوجى بمقدار ١٥ - ٢٠ مرة أكثر من المشابه الآخر الذى لا يتواجد طبيعياً ، كما فى مركبات Epinephrine ، ونفس الشيء فى مركبات الهرمونات ، حيث وجد أن أقصى نشاط يرتبط بالصورة الدكسترو المستقطبة للضوء ناحية اليمين D-Forms ، والتي توجد فى النباتات . والعكس وجد فى حالة النيكوتين ، حيث إن مشابه الليفو المستقطب للضوء ناحية اليسار L-Forms أكثر نشاطاً مع الدكسترو ، وهذا يوضح أن الاختلاف بين المشابين يتوقف على نوع الكائن الحى وطبيعة المركب .

وربما ينتج النشاط الضوئى للمبيدات الفوسفورية فى وجود مركز غير متماثل فى المجموعة التاركة ،

وفي حالة مركبات الفوسفات ينتج من وجود أربع مجموعات مختلفة مرتبة حول ذرة الفوسفور المركزية ، ومن الثابت وجود فروق في السمية والمقدرة على تثبيط إنزيم الكولين إستريز بين الصور الضوئية المختلفة . فعلى أحد مشتقات الإيثايل فوسفونثيولات تزيد مقدرة مشابه الليفو بمقدار ١٠ - ٢٠ مرة عن الدكسترو ، بينما حدث العكس مع مشتقات الميثايل فوسفونثيولات . ولقد أوضحت البحوث الحديثة ارتباط السمية القصوى لمبيد الملاثيون والملاثوكسون بمشابه الدكسترو .

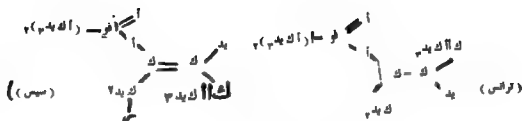
(ب) التشابه الهندسي Geometrical isomerism : ثبت وجود فروق كبيرة في النشاط البيولوجي بين المشابهات الهندسية . فالمشابهان سيس Cis وترانس trans يختلفان عن بعضهما في الخواص الطبيعية ، مثل : الذوبان في الماء ، ومعامل التوزيع ، كما أن الفروق في الفعالية البيولوجية قد ترجع إلى التفاوت في معدلات النفاذية والانتقال إلى مكان التأثير . والاحتمال الأكثر قبولاً أن الاختلافات البيولوجية بين سيس والترانس يمكن أن ترجع الترتيب الثلاثي الأبعاد لجزء أحد المشابهات ، بما يجعله يتواءم تركيبياً مع مناطق معينة على سطح المستقبل ، كما في شكل (٢-٧) .



شكل (٢ - ٧) : العلاقة بين المشابهات الهندسية والتوافق مع الهدف والفاعلية .

وهناك حالات يعتمد التفاعل البيولوجي فيها على ارتباط مركزين فقط في المركب (المشابه) مع مركزين على سطح المستقبل (أ ، ب) ، فمن المحتمل أن يحقق كلا المشابهين فعالية متشابهة لتشابه أ ، ب مع أ ، ب ، في المشابهين . وفي حالات أخرى يستلزم تحقيق النشاط البيولوجي ارتباط ثلاثة مراكز في كل من المشابه و سطح المستقبل وهناك يكون المشابه سيس فقط فعالاً بينما الترانس عديم الفعالية . ومن المركبات الفوسفورية العضوية « الفوزدرين واليوماليل » شكل (٢-٨) .

ولقد ثبت أن المشابه سيس للفوزدرين أكثر سمية بمقدار من ٢٠ إلى ٥٠ مرة ، كما في المشابه ترانس ضد الفئران والذباب المنزلي على التوالي . والفرق في المقدرة على تثبيط إنزيم الكولين إستريز بينهما ١٠٠ مرة . وعلى النقيض من ذلك .. تساوت سمية مشاهبي اليوماليل ، وكان الفرق طفيفاً في التأثير على الإنزيم . والمسافة الموجودة داخل الجزيء بين مجموعة « الفوسفوريلو كسي » ومجموعة



شكل (٢ - ٨) : التركيب الكيميائي لمبيدات الفوسفورين والبوليميل .

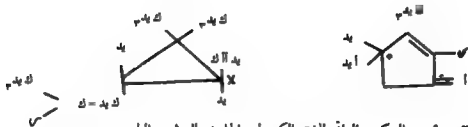
« الكربوميثوكسي » هي التي تحدد مدى مواءمة المشابه للارتباط بالمستقبل وإحداث الفعل البيولوجي . ولقد أثبتت الدراسات أن المسافة المثل ٥ أنجستروم ، كما في السيس وفوزدرين ، وكان مع مشابهي البوليميل ٤,٨ أنجستروم . ومع مشابه الترانس فوزدرين وجدت المسافة ٣,٣ أنجستروم فقط ، مما يمنع ذرة الفوسفور من الارتباط عند الوضع الإستراتي ، وبالتالي يحدث نقص في نشاط تثبيط الكولين إستريز ، حيث إن التجاور القريب لمجموعة الكربوإيزوكسي الكبيرة مع ذرة الفوسفور يمكن أن ينتج عنه تداخل فراغي مع تفاعل الفسفرة عند الموضع الإستراتي .

ومن أحسن الأمثلة على ارتباط النشاط البيولوجي بالنشابه الهندسي للمركبات هي مركبات البيروثرينات الطبيعية أو المخلقة Pyrethroid ، حيث يحتوى البيروثرين الطبيعي على أربعة إسترات تنتج من تكثيف اثنين من الكحولات الكيتونية ، وهما : البيروثيلون والسينثرون مع حامض الكريزانتيميك والبيروثريك . كما هو واضح من التركيب البنائي شكل (٢ - ٩) ، فإن لكل كحول مشابهي سيس وترانس نتيجة لوجود السلسلة الجانبية غير المشبعة علاوة على وجود مشابهي ضوئية نتيجة لوجود ذرة كربون غير متائلة . وحلقة السكلوبروبان في كلا الحامضين تحتوى على ذرتي كربون غير متائلتين ومتجاورتين ، مما يؤدي إلى وجود مشابهي ضوئيين « يميني - L ويساري - d » ، كما أن السلسلة الجانبية غير المشبعة لمجموعة الكربوكسيل الحامضية تشير لوجود مشابهي السيس والترانس . وحيث إن حلقة السيكلوبروبان ذات مستوى محدد ، فإن حامض الكريزانتيميك تكون له أربعة أشكال هي : الـ سيس - دى سيس - الـ ترانس - دى ترانس . والإسترات الموجودة في الطبيعة دائماً تحتوى على دى ترانس للحامض ، ودى سيس للكحولات . وهذه المخالطت تعطي إبادة حشرية عالية ضد بعض الحشرات ، ويعيبها عدم الثبات الضوئي لوجود المراكز الحساسة للضوء .

Chemical reactivity

ثانياً : النشاط والفاعلية الكيميائية

كثير من المواد ذات النشاط البيولوجي تكون غير فعالة كيميائياً ، وتنشأ فاعليتها بالارتباط



شكل (٢ - ٩) : التركيب البنائي للشق الكهولى والحامض للبروتين الطبيعى .

البيوتريولون ر : ك يد = ك يد = ك يد = ك يد = ك يد
 كريداتيميك ر = ك يد
 البيوتريك ر = ك أ ك يد

بمستقبلات خلوية متخصصة ، أو من وجودها الطبيعى فى الوسطى الحيوى . وتوحد مواد أخرى يتوقف نشاطها البيولوجى على التفاعل الكيميائى مع مجموعات وظيفية متخصصة على السطح المستقبل ، وعادة تكون رابطة اشتراكية نتيجة للتفاعل . وترتبط درجة النشاط البيولوجى لهذه المركبات بالصفات التركيبية للذرة أو مجموعة متخصصة فى الجزء ، والتي من خلالها يحدث التفاعل مع المستقبل . ومن أوضح الأمثلة على هذا الوضع تثبيط نشاط الكولين إستريز بالمبيدات الفوسفورية العضوية . والتثبيط ينتج من الهجوم الإلكتروفىلى لذرة الفوسفور على الجزء الغلب للنواة « النيوكلىوفيل » فى المركز النشط للإنزيم . والتفاعل التالى يبين فسفرة الإنزيم من خلال تكوين



رابطة اشتراكية ، وتنطلق المجموعة (س) من المركب الفوسفورى . وتعتمد عملية التثبيط إلى مدى كبير على الصفة الإلكتروفيلية لذرة الفوسفور ، والتي تحددتها المجموعات المرتبطة بها ، ونظراً لأن التحلل القلوى للمبيدات الفوسفورية يحدث بنفس الميكانيكية السابق الإشارة إليها (هجوم ثيوكلوفيلى بواسطة مجموعة الأيدروكسيل على ذرة الفوسفور الإلكتروفيلية) ، فقد لوحظ وجود علاقة خطية بين ثوابت التحلل المائى Hydrolysis constants وثوابت المعدلات النهائية الجزىء ، فيما يتعلق بالتفاعل مع الكولين إستريز . وإذا كان ميل ذرة الفوسفور للإلكترونات كبيراً جداً ، فسوف تتحلل المادة باستمرار قبل إحداث التأثير التثبيطى . وليس من المهم حدوث التثبيط بعمليات الفسفرة ، ولكن الأهم هو استمرار ومدى ثبات الإنزيم المفسفر تجاه التحلل المائى ، ومن ثم يزداد الثبات ويحدث التثبيط بدرجة مؤثرة إذا كانت المجموعات المرتبطة بذرة الفوسفور تعص إلكترونات Electron releasing . ولقد أثبتت الدراسات ضرورة تواجد المجموعات التالية ، حتى يحدث تثبيط مؤثر للكولين إستريز بواسطة المبيدات الفوسفورية العضوية :

مجموعة (س) قادرة على سحب الإلكترونات بقوة ، وهذه المجموعة هى التى يحل محلها الإنزيم أثناء تفاعل الفسفرة .

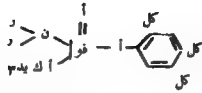
وجود مجموعات ر ، ز المانحة للإلكترونات ، أو لها قدرة ضعيفة على سحب الإلكترونات .
ويوضح ذلك في شكل (٢-١٠) .



شكل (٢ - ١٠) : المجموعات الساحبة والممانعة للإلكترونات في المهد الفوسفوري .

وتزداد الخاصية الإلكترونية لذرّة الفوسفور بوجود الأكسجين السالب الكهربية في الموضع
فو ، وبذلك تقل كفاءة المركبات « الثيونو Thiono » التي تحتوي على ذرة الكبريت المرتبطة
بالفوسفور ، بدلاً من الأكسجين . ويرجع الاختلاف الكبير في تثبيط الإنزيم بين مركبات
الفوسفات والفوسفوروثيونات إلى الاختلاف في الكهربية السالبة بين ذرات الأكسجين والكبريت .
وقد أُعْتُقِدَ أن ذرة الأكسجين ربما تكون هامة في الارتباط الأيدروجيني ، كما أن المجموعات ر ، ز
عبارة عن مجموعات الكوكسي صغيرة في الفوسفات (ك يد ١٣ ، ك يد ١٥) ، بينما تكون عبارة
عن مجرعات ألكيل في حالة الفوسفونات والفوسفينات . ومن الثابت قلة النشاط التثبيطي
للمركبات التي تحتوي على سلاسل ألكيلية كبيرة ؛ مما يؤدي إلى تأثيرات فراغية غير ملائمة عند
تفاعلات الفسفرة ، فتقل بذلك مقدرة ر على إعطاء الإلكترونات ، والتي تزيد من ثبات الإنزيم
المفسفر .

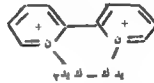
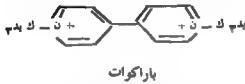
وفي المركبات التي تختلف فيما بينها في المجموعة س الساحبة للإلكترونات يرتبط النشاط التثبيطي
بمقدار قوة المجموعة الساحبة وعندما تكون س في الوضع ميتا أو بارا على حلقة الفينيل ، فإنه يمكن
تقدير قوة سحب الإلكترونات كمياً عن طريق ثابت هاميت للمستبدل العطري ، وهو يعبر عن
مقدرة إعطاء الإلكترونات للمجموع الإحلالية بالنسبة للأيدروجين (الثابت = صفر) . وبذلك
تكون المجموعة التي لها ثابت موجب (+) ذات قوة سحب للإلكترونات أكبر منه في
الأيدروجين ، بينما المجموعة السالبة (-) يكون لها ميل لإعطاء الإلكترونات للنظام الموجودة فيه .
وعندما لا ترتبط المجموعات الاستبدالية مباشرة بحلقة الفينيل ، فإن إسهامها في فاعلية ونشاط الجزء
يتم الحصول عليه من ثابت آخر يرتبط بالفطية يسمى « ثابت تافت Taft's للقطبية » . ولقد لوحظ
وجود علاقة بين هذا الثابت وثابت الثنائية الجزئية فيما يتعلق بتنشيط الكولين إستريز في مركبات
« ميثايل ٢ و ٤ و ٥ ترائي كلوروفينيل - ن - ألكيل فوسفورو أميدات » .



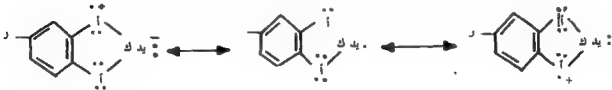
وبالرغم من أن النشاط يزداد بمقدرة ر ، ر إعطاء الإلكترونات ، فإن التأثيرات الفراغية لهذه المجموعات أكثر أهمية في تقدير النشاط والفاعلية .

الأطراف أو المجموع الحرة Free radicals ، وهى عبارة عن جزيئات تحتوى على إلكترونات غير مزدوجة . وبسبب فاعليتها العادية ، فإنها لاتستمر طويلاً لعدم الثبات تحت الظروف الطبيعية العادية . وبعض ميبدات الحشائش التابعة لمجموعة ثنائية الريدليوم ، مثل : الدايكوات ، والباراكوات تختزل معطية أطراف حرة ثابتة وقابلة للذوبان فى الماء . ويحدث ذلك عن طريق إضافة إلكترون واحد . ويرتبط النشاط الإبادى لهذه المركبات بمدى سهولة الاختزال وتكوين الأطراف الحرة . وهذه المركبات تؤثر فى عملية التمثيل الضوئى للأنسجة الخضراء .

دايكوات



ولقد وجد أن نشاط مركبات ١ و ٣ - بنزودايوكسول ه فى تنشيط كفاءة الكاربامات ربما ينشأ من مقدرتها على تكوين أطراف حرة متائلة عند إزالة ذرة أيدروجين من مجموعة الميثيلين فى الحلقة الخماسية . ويرتبط النشاط بطبيعة المجموعة الاستبدالية على حلقة الفينيل ، ويكون أعلى مايمكن عندما تكون ر عبارة عن مجموعات نيترو (ن أ ٢) ، أو ميثوكسى (ك يد ٣ أ) . والطرف الحر الناتج من إزالة الأيدروجين من مجموعة ١ و ٣ بنزودايوكسول يصبح ثابتاً بإضافة إلكترون واحد ، كما فى المعادلة السابقة . ومازال هذه الموضوع فى حاجة لمزيد من الدراسة .



تمثل المركبات Metabolism عملية التمثيل يمكن أن تكون عاملاً محدداً للتأثير البيولوجي للمبيدات . فالإنزيم الإنزيمي قد يمثل مصدر الفقد الرئيسي في كفاءة المركب ، وقد يمنعها من الوصول لمكان التأثير بتركيز كافٍ لإحداث الأثر البيولوجي . ولقد ثبت أن سمية مشتقات الـ د. د. ت في الحشرات المقاومة ترتبط بحساسية ذرات الألدوجين الموجودة على حلقة البنزين لهجوم إنزيم د. د. ت ديدروحينيز . والاختلاف في نشاط إنزيمات الهدم بين المركبات المختلفة يمكن أن يستغل في تخليق سموم جديدة ذات اختيارية معينة ، ولذلك فإن مركبات الملاثيون والملاوكسون قليلة السمية نسبياً لأنواع الثدييات بسبب النشاط العالي لإنزيم الكربوكسي إستريز في الثدييات ، عنه في الحشرات . وعملية التمثيل لا ينتج عنها دائماً فقد في النشاط البيولوجي . وهناك ما يعرف بالتمثيل التنشيطي داخل الكائن الحي . وبعض المبيدات الحشرية الفوسفورية التابعة لمجموعة الفوسفوروثيونات ، مثل الباراثيون ، تكون غير نشطة في تثبيط إنزيم الكولين إستريز ، ولكن السمية العالية لهذه المركبات تعتمد كلياً على أكسدة داخل الكائن الحي (بعملية فقد الكبريت) وتحويلها إلى الفوسفات المقابل « البارالوكسون » ، وهو مثبط قوى جداً لهذا الإنزيم .

ثالثاً : العلاقة بين التركيب الكيميائي والفاعلية البيولوجية

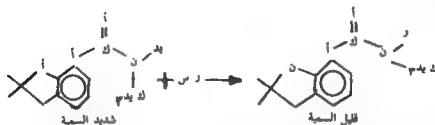
وسنحاول فيما يلي - وباختصار شديد - إلقاء الضوء على العلاقة بين التركيب الكيميائي والفاعلية البيولوجية على الحشرات والثدييات في بعض مجاميع المبيدات الموجودة ، والتي نتج بعضها في ميدان التطبيق الفعلي في برامج مكافحة الآفات ، وبعضها الآخر استبعد تماماً لخطورتها وسميتها الزائدة على الإنسان والحيوان . وبعض المركبات مازالت تمثل الاحتياطي المستقبل ، وسوف يدفع بها إلى التطبيق في الوقت المناسب :

Methyl Carbamate esters

١ - إسترات الميثايل كاربامات

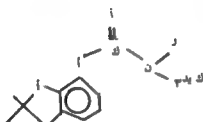
تعتبر إسترات الميثايل كاربامات من أهم المبيدات الحشرية النموذجية لعدة اعتبارات ، منها أن معظم مركباتها توجد على صورة بلورات ، ومن ثم يمكن الحصول عليها في صورة عالية النقاوة وبدون شوائب ، كما أنها عديمة الرائحة ، وتتناز بالثبات البيئي ، وعلى العكس من ذلك تنهار بالوسائل البيولوجية . وهذه الصفات جعلت مركبات الميثايل كاربامات بعيدة عن احتمالات إحداث التأثيرات التوكسوكولوجية السامة ، مثل : إحداث السرطانات ، والطفريات ، والتشوهات ، والتأثيرات العصبية المتأخرة . ومن أخطر عيوب هذه المركبات السمية الحادة العالية للحشرات والثدييات ، وهذا يرجع إلى غياب عامل التأخير delay Factor (الذي يعطى الكائن الحي فرصة لمجاهدة المركب وتحليله أو تكسيهه) ، ومعظمها يحدث تأثيرات مباشرة في مناهضة إنزيم الكولين إستريز في الحشرات والثدييات . وهذا عكس ما يحدث مع مركبات الفوسفوروثيونات التي لا بد من حدوث تنشيط لها داخل الكائن الحي ، حتى يحدث التسمم ، وهذا يوفر للكائن عامل التأخير ، ويسمح له بتحليل المركب بإنزيمات الكربوكسي إستريز . ويؤدي الاشتقاق بإحلال ذرة

الأيدروجين المرتبطة بنيتروجين الكاربازيل بمجموعات فعالة أخرى إلى توفير عامل التأخير في مبيدات الميثايل كاربامات ، وهذا أدى إلى إنقاص سمية المركبات على الثدييات . والمجموعة تكون إما أسيل أو ألكيل - أريل ثيوكاربامات وغيرها .



ويوضح جدول (١-٢) النشاط البيولوجي لبعض مشتقات الكربوفوران (مبيد حشري من مجموعة الميثايل ثيوكاربامات موصى باستخدامه في مصر على صورة محبيبات لمكافحة بعض حشرات التربة) .

جدول (١ - ٢) : النشاط البيولوجي لبعض مشتقات مبيد الكربوفوران .



الرقم	د	ج في ٥٠ للذباب	ت في ٥٠ للبحوض	ج في ٥٠ للفأر
١	يد (كاربوفوران)	٦,٧	٠,٠٥٢	جزء في المليون ١٠ مللجم/كجم
٢	كب - فينائل	٩,٣	٠,٠٠٤٥	٥٠ - ٢٥
٣	كب - ٢ - تولويل	٣,٧	٠,٠٠٤	١٢٥ - ١٠٠
٤	كب - ٣ - تولويل	٦,٥	٠,٠٠٤	٥٠ - ٢٥
٥	كب - ٤ - تولويل	٩,٧	٠,٠٠٤٥	١٢٥ - ١٠٠
٦	كب - ٢ و ٤ - زيليل	٩,٠	٠,٠٠٣	١٠٠ - ٥٠
٧	كب - ٤ - ت - بيوتائل فينائل	٢,٧	٠,٠٠٢٥	٧٥
٨	كب - ٢ - ميثائل - ٤ - ت	٧,٥	٠,٠٠٢	١٢٥ - ٧٥
	بيوتائل فينائل			
٩	كب - ٤ - بر - فينائل	٩,٠	٠,٠٠٤	٧٥ - ٥٠
١٠	كب - ٣ و ٤ - ١ - كيد - ٢ - أ فينائل	٥,٠	٠,٠٠٦٥	٢٥ - ١٠
١١	كب - ميثائل	٤,٠	٠,٠٢٦	٢٠
١٢	كب - إيثائل	١٢,٨	٠,٠٢٤	١٥ - ١٠

يتضح من هذا الجدول ان مشتقات الأريل والألكيل الكبريتية لمركب الكربوفوران أظهرت تغيرات طفيفة في التأثير البيولوجي للذباب ، حيث كان متوسط الجرعة السامة النصفية للإحدى عشر مشتقاً ٧,٣ ميكروجرام/كجم ، بالمقارنة بالقيمة ٦,٧ ميكروجرام/كجم لمبيد الكربوفوران . وإذا أخذ الوزن الجزيئي للمركبات كأساس للمقارنة ، لوجدنا زيادة سمية المشتقات عن المركب الأصل ، نظراً لزيادة وزنها الجزيئي عن الكربوفوران . وعلى العكس .. أظهرت المشتقات زيادة في الفاعلية ضد يرقات البعوض تراوحت من ٢ إلى ٢٥ مرة مثل الكربوفوران ، ويعزى ذلك لزيادة الذوبانية في الدهون ، ومن ثم تمتص سريعاً داخل أجسام اليرقات الموجودة في المياه المعاملة . ومن جهة أخرى .. تحسنت صفة السمية على الفئران ، وهذا يرجع لسرعة تحلل معظم المشتقات داخل الحيوان .

وهناك مركبان من مجموعة الثيوداي كاربامات دخلت إلى النطاق التجارى هما : اللارفين ، و CGA 73102 . وهذه المركبات أقل سمية للذباب المنزلى ، بالمقارنة بالميثايل كاربامات ، ولكنها أكثر سمية ليرقات البعوض . وفي الجانب الآخر تعتبر هذه المركبات أقل سمية على الثدييات ، وذلك لأنها أقل مقدرة على تثبيط نشاط إنزيم الكولين إستريز . وهذا التعارض بين الفاعلية الشديدة على الحشرات والسمية القليلة على الثدييات يشير إلى وجود سبل أخرى للتأثير أو لفقد السمية ، بخلاف الفعل على هذا الإنزيم كما يوضحها جدول (٢-٢) .

جدول (٢ - ٢) : كفاءة بعض المبيدات على الحشرات والثدييات .

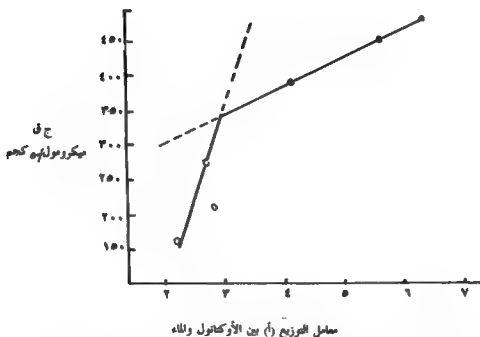
المركب	الذباب	يرقات البعوض	الجرعة النصفية القاتلة ملغم/كجم	النشاط المناهض للكولين إستريز	
				HFACHE	BACHE
٦,٧ Carbo Furan	٠,٠٥٢	١٠		٢١٠×١,٣	٢١٠×١,٩
١٩ Thiobiscarbofuran	٠,٠٠٧	١٠٠-٥٠		١١٠×٩,٢	١١٠×٢,٥
٤١ MIP	٠,٠٣٨	١٦		٠١٠×٧,٧	٠١٠×٧,٥
٨٥ Thiobis MIP	٠,٠٠٥٦	٢٠٠		١١٠×٢,٣	١١٠×٢,٧
٢٢ Propoxur	٠,٣٣	٢٤		٢١٠×١,٢	٢١٠×٤,٣
٣٥ Thiobispropoxur	٠,٠٤١	٧٠٠		٢١٠×٢,٨	٢١٠×٤,٦

BACHE إنزيم دم الأبقار . HFA chE إنزيم رأس الذباب .

ولقد ثبت أن السمية على البعوض والفئران ترتبط لحد كبير بمدى ذوبان المركب في الدهون ، وكرهه للماء *Hydrophobic character* . ويوضح شكل (٢-١١) العلاقة بين السمية للفئران (ج.ق. ٥٠٠ ميكرومول/كجم) ولوغاريتم معامل التوزيع $\log K$ لسلسلة من مشتقات الكاربوفوران بين الأوكتانول والماء .

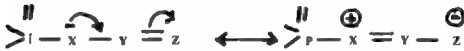
٢ - المركبات الفسفورية العضوية

وضع العالم الكبير شرادير Schrader التركيبة العامة لإسترات حامض الفوسفوريك الفعالة بيولوجياً كما يلي :



شكل (٢ - ١١) : العلاقة بين سمية المركب للفئران ولوغاريتم معامل التوزيع بين الأوكتانول والماء .

واشترط ضرورة وجود ذرة كبريت أو أكسجين مرتبطة مباشرة بالفوسفور الخماسي ، أما مجموعات R ، R₁ ، فقد تكون الكوكسي أو ألكيل أو أمين ، بينما الأسيل عبارة عن أنيونات الأحماض العضوية أو غير العضوية ، مثل : الفلورين ، أو السيانات ، أو الثيوسيانات ، أو أية مركبات حامضية (أنيونات - ميركاتيدات) . وعندما تكون فوسفوروكوكسي يطلق عليها « أسيل شرادير » . وكما سبق القول ، فإن هذه المركبات الفوسفورية تحدث تأثيراتها كمناهضات لإنزيم الكولين إستريز بعملية الفسفرة . ولقد اقترح النظام « P.XYZ » ، وفيها يكون للإلكترون الرابطة « P-X » قبول بمجموعات Z₁X₂Y₃ ، وتعارف على أن Z عبارة عن أيديوجين ، أو كربون ، أو نيتروجين ، أو أكسجين ، أو كبريت ، أو هالوجين . ويزداد الفعل البيولوجي كلما كانت الرابطة ضعيفة . والمجموعة Z يجب أن تكون سالبة الإلكترونات من خلال تأثير المواد المحبة للإلكترونات (مثل البروتونات) ، وكذلك المواد المؤكسدة :



ولتخليق ميبدات حشرية جديدة يصبح من الأمور المشجعة ارتباط الصفات الطبيعية والكيميائية الفسيولوجية في المركب بالنشاط البيولوجي . ومن أمثلة هذه الصفات حموضة Pka الجزئيات غير المفسفرة ومعدلات التحلل المائي للإستر في مدى يختلف من درجات الحموضة pH وصفات الذوبان (معامل التوزيع في النظم الزيتية المائية) .

ولقد أظهرت نتائج دراسة العلاقة بين التركيب الكيميائي والنشاط الإبادي ، وكذلك السمية على الثدييات لمركب الباراثيون ، ونتاج تأكسده البارأوكسون أن التأثير السام على الفئران لم يسر في خط متواز مع التأثير على حشرات المن . كما أن تغير ذرة الكبريت المرتبطة بالفوسفور (فلو^ك) إلى الأكسجين (فلو^أ) يزيد من سمية المركب . ولقد وجد أن الفوسفونات أكثر سمية من الفوسفات ، ماعدا الأميدات (أقل سمية وأقل فعالية) ، وكذلك تكون مشتقات الثيول أقل سمية وفعالية عن مركبات الثيونو المناظرة ، كما ثبت أن مشتقات الميثايل أقل سمية ، وأحياناً أقل فاعلية (الحشرات الغازية) ، أو أكثر فاعلية (الحشرات الماصة) عن إسترات الإيثايل ، وهذا يعتمد لدرجة كبيرة على نوع الحشرة . ويوضح جدول (٢-٣) هذه العلاقات بين التركيب والنشاط البيولوجي :

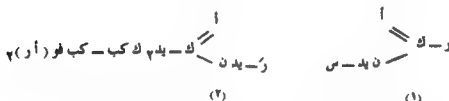
جدول (٢ - ٣) : العلاقة بين التركيب الكيميائي لبعض المبيدات الفوسفورية والسمية .

السمية على الفران جق ٥٠ مللجم/كجم		التركيب البنائي	التركيبات المختلفة
التركيز	الفعالية على المن ٪ موت		
١٠٠	٠,٠٠٠٨	١٤	أين-أوكسوفورون (٢٤)
٣٠	٠,٠٠٠٨	٥٠	أين-أوكسوفورون (٢٤) ٢٤
١٠٠	٠,٠٠٠٥	٢,٥	أين-أوكسوفورون (٢٤) ٢٤
١٠٠	٠,٠٠١	١	أين-أوكسوفورون (٢٤) ٢٤
٩٨	٠,٠١	١٠٠	أين-أوكسوفورون (٢٤) ٢٤
٩٠	٠,٠١	٢٥٠	أين-أوكسوفورون (٢٤) ٢٤
صفر	٠,١	٥٠٠	أين-أوكسوفورون (٢٤) ٢٤
٨٠	٠,١	١٠٠٠	أين-أوكسوفورون (٢٤) ٢٤
٢٠	٠,٠٠٠١٦	٦,٨	أين-أوكسوفورون (٢٤) ٢٤
١٠٠	٠,٠١	٥٠	أين-أوكسوفورون (٢٤) ٢٤
١٠	٠,٠٠٠١٦	٢٥	أين-أوكسوفورون (٢٤) ٢٤
١٠٠	٠,٠٠١	٢,٥	أين-أوكسوفورون (٢٤) ٢٤
١٠٠	٠,٠٠١	٥	أين-أوكسوفورون (٢٤) ٢٤
٩٠	٠,٠٠١	٥٠	أين-أوكسوفورون (٢٤) ٢٤
صفر	٠,٠١	٢٥٠	أين-أوكسوفورون (٢٤) ٢٤
١٠٠	٠,٠١		أين-أوكسوفورون (٢٤) ٢٤
٩٠	٠,٠١	١٠	أين-أوكسوفورون (٢٤) ٢٤
١٠٠	٠,٠١	٢,٥	أين-أوكسوفورون (٢٤) ٢٤
١٠٠	٠,٠٠١	٥٠	أين-أوكسوفورون (٢٤) ٢٤
١٠٠	٠,٠٠٢	١٠	أين-أوكسوفورون (٢٤) ٢٤
١٠٠	٠,٠٠١	٦٢٥	أين-أوكسوفورون (٢٤) ٢٤
١٠٠	٠,٠٠٤	٢٥٠	أين-أوكسوفورون (٢٤) ٢٤
١٠٠	٠,٠٠٢	٢٥٠	أين-أوكسوفورون (٢٤) ٢٤

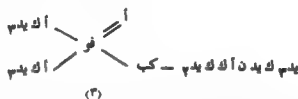
كلورنيون
فينترونيون
فلورنيون

كما يتضح من الجدول كذلك أن مركبات الفوسفينات أقل سمية وفعالية من الفوسفات والفوسفونات . والإحلالات على الوضع ميتا في حلقة الفياليل تحدث قدراً كبيراً في السمية على الثدييات ، وليس من الضرورة أن يتأثر الفعل على الحشرات . ولقد ثبت أن التفرع في مجموعة الألكوكسى على ذرة الفوسفور تزيد من السمية ، بينما لا تتأثر الفاعلية . وهناك عوامل - بخلاف النجاح - تساهم في الحصول على المركب الفعال تحت ظروف العمل ، والتي تحدد كفاءته وسلوكه في الحقل ، مثل : ثبات المركب المخلق عند وجوده تحت الظروف المناخية المختلفة ، وإمكانية تجهيز مستحضرات ناجحة منه ، وإعادة الامتصاص والنفاذية والتوزيع بين الأوساط المختلفة والذوبان والثبات تحت الظروف الخاصة بالتحلل المائى أو الأكسدة أو الاختزال .

فيما يتعلق بالعلاقة بين التركيب الكيميائى والفعل الجهازى للمركبات الفوسفورية العضوية وجد أنه مع جزيئات ذات حجوم معينة يتطلب إحداث الجهازية وجود بعض المراكز القطبية كمطلب أساسى قبل إحداث هذا الفعل . ومن المعروف في مجال الكيمياء العضوية أن أحادى ألكيل الأميد لاسمض الكربوكسيليك (١) ذات ثوابت ثنائية الكهربية عالية جداً ، كما في الدائموات (٢) .



وتزداد الظاهرة في مركب أوميثوات (٣) الذى يحتوى على المجموعة القطبية الإضافية فو = أ .



والمبيدات الحشرية الجهازية والعلاجية الداخلية هي تلك المركبات التى تمتص بواسطة النبات ، وتنقل بكميات كافية لإحداث الفعل البيولوجى . وتخزن هذه المركبات لفترة محدودة في المكان لذى انتقلت إليه . والفرق بين هذه المبيدات وتلك المتخللة Penetrating ينحصر في كونها لا تنتقل وتخزن بكميات فعالة ، كما في الباراثيون ، والملاثيون ، وسادس كلورور البنزين ، والجوثيون ، والنيكوتين ، والروتينون ، والديازينون . ولكى تحدث المبيدات الجهازية الفعل البيولوجى المطلوب يجب أن تتوفر فيها الشروط التالية :

- أ - ذوبان كإف في الماء يحكّن المركب من الحركة في العصور النبات .
- ب - القابلية للنفوذ خلال النبات عن طريق الجذور والأوراق والسيقان .
- ج - ثبات كإف في البيئة النباتية ، حتى يحدث المركب الأثر الباقي الفعال المستهدف .
- د - يجب أن يتحول المبيد الجهازى إلى نواتج غير سامة خلال فترة من ٣ - ٥ أسابيع ، حفاظاً على صحة المستهلك .

وتقسم المبيدات الجهازية تبعاً لسلوكها في النبات إلى ثلاثة أقسام هي :

- أ - المبيدات الحشرية الثابتة Stable التي لا تمثّل في النبات .
- ب - المبيدات الحشرية التي تتحلل داخلياً Endolytic ، حيث يوجد ٩٨٪ من المركب في الصورة الأصلية عندما تأخذها الحشرة ، حتى تتحلل كلياً بواسطة النبات .
- ج - المبيدات الجهازية التقليدية Endometatotoxic ، وهي التي تتحول داخل النبات كلياً وجزئياً إلى مواد سامة أيضاً عندما تأخذها الحشرة ، وقبل أن تتحلل داخل النبات .

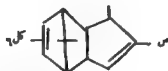
٣ - المركبات الحلقية الكلورينية

تتميز المبيدات الحلقية الكلورينية Cyclodiene الحشرية ، بوجود تركيب مميز يتمثل في كوبرى الميثانو الذى يحدث له إحلل بالكور ، وهى تنتج من تفاعل مميز أيضاً يطلق عليه تفاعل دايلز ألدراين . والاستثناء المعروف عن هذه القاعدة هو مركب التوكسافين ، حيث لا ينتج عن طريق هذا التفاعل ، ولكنه ينتج بعملية كلورة الأيدروكربونات الطبيعية « الكامفين » ، والنتيجة عبارة عن خليط من المركبات الكلورينية غير المعروفة بينا المركبات الناتجة من تفاعل دايلز ألدراين تكون نقية ومعروف تركيبها جيداً . ولتوضيح العلاقة بين التركيب الكيميائى والفاعلية البيولوجية على الحشرات نأخذ مثلاً واحداً فى مشتقات المجموعة « هكساكلورو ميثانو اندين » جدول (٢ - ٤) .

يتضح من هذا الجدول أن المركب الأول أظهر فعالية بسيطة ضد الذباب المنزلى فقط ، بينما أدى إدخال ذرة كلور على هذا المركب ، كما فى (٣) ، إلى الحصول على مركب شديد الفعالية « الهبتاكلور » ، وعلى العكس من ذلك .. أدى إدخال الكلور على الوضع ٢ - فينيل إلى فقد السمية تماماً . ويتضح ذلك من أن إدخال الكلور فى الوضع الأول أدى إلى زيادة الفاعلية ضد الصرصور الألماني ، وبقة حشيشة اللبن ، والذباب المنزلى ، بينما كان المركب الناتج عديم الفاعلية ضد يرقات خنافس الفول المكسيكية ، وقليل الفاعلية ضد من البسلة . ومن الملفت للنظر أن إدخال البروم فى الوضع الأول أدى إلى تكوين المركب (٤) العديم الفاعلية ضد جميع الحشرات المختبرة ، ماعدا الذباب المنزلى ، حيث أظهر كفاءة بسيطة .

وجداول (٢-٥) يوضح أهمية الاستبدالات الثلاثية أو الثنائية الكلور فى تحديد الفعل البيولوجى ضد الحشرات المختبرة بسلاسل من مركبات الناقضات الثلاثية الميثائل :

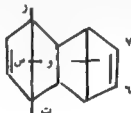
جدول (٢ - ٤) : العلاقة بين التركيب الكيميائي والفاعلية البيولوجية لمشتقات الهكساكلورو ميثانو إندين ضد الحشرات .



الفاعلية النسبية

المركب	ر	س	الذهب المنزلي	بق حشيشة اللبن	الصرصور الألماني	من البسلة	يرقات خنافس القمل
١	أيدروجين	أيدروجين	٢	عديم	—	عديم	عديم
٢	فلور	أيدروجين	٦٥	٧٥	٢٤٠	٢	عديم
٣	كلور	أيدروجين	٦٥	٨٥	٢٠٠	عديم	عديم
٤	بروم	أيدروجين	٣	عديم	عديم	عديم	عديم
٥	أيدروجين	كلور	١	عديم	عديم	عديم	عديم

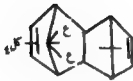
جدول (٢ - ٥) : العلاقة بين التركيب الكيميائي والفاعلية البيولوجية لمركبات النفاثين الثمانية المتماثل ضد الحشرات .



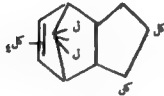
الفاعلية النسبية

المركب	ر	ت	س	و	الذهب	بق حشيشة اللبن	الصرصور الألماني	من البسلة
١	كل	كل	يد	كل	عديم	عديم	عديم	عديم
	(٧ و ٦ ثنائي الأيدروجين)							
٢	كل	كل	يد	يد	عديم	عديم	عديم	عديم
	(٦ و ٦ ثنائي الأيدروجين)							
٣	كل	كل	يد	يد	٣	عديم	٨٠	عديم
٤	يد	يد	كل	كل	١	عديم	١٠٠	عديم
٥	يد	يد	كل	كل	٢	عديم	عديم	عديم
	(٧ و ٦ أيبوكسيد)							

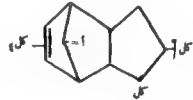
المركبات الموجودة في هذا الجدول عبارة عن مشتقات ثلاثية وثنائية الكلور للألدرين والديلدرين . والمركبان ١ ، ٢ الذى حدث لهما تشبع كامل في الأوضاع ٦ ، ٧ على حلقة البنزين عديما الفاعلية تمامًا ، وهذا قد يرجع إلى عدم وجود المركز السالب الإلكترونيات في هذه المواضع . والمركبات ٣ ، ٤ ، ٥ ، وبالرغم من احتوائها على هذا المركز إلا أنها بسيطة الفاعلية كذلك . والمركب ٣ هو ثنائي الكلور في الوضع ١ و٤ لمركب الألدرين الشديد الفاعلية على الصرصور الألماني ، ويتفوق على مشابهه ٥ ثنائي الكلور أيضًا . ويبدو أن وجود ذرتي كلور في الكوبري ، بالإضافة إلى أربع ذرات كلور أو أكثر على الحلقة ضروري لتحقيق الفاعلية في مركبات « النوربورين » . والمركبات التالية التي لا تحتوى كلورين داخل الحلقة (على الكوبري) ، ولكنها تحوى على مجاميع أخرى ثبت عدم فعاليتها ضد الحشرات .



ع = فيزوكسي



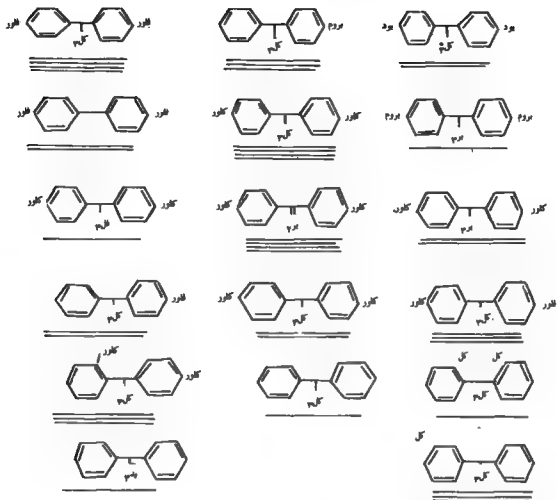
ل = ميوكسي



١ = اكسين

٤ - مشابهات الـ د. د. ت

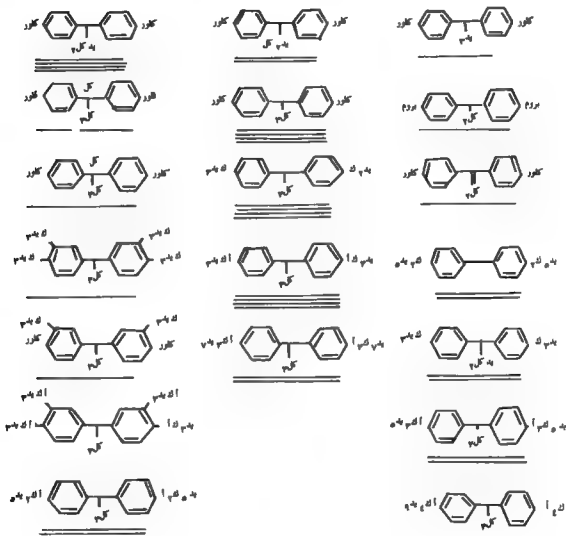
بالنسبة لمشابهات الـ د. د. ت ، فإن السمية تتدرج تنازلياً من البار - بارا ثم أورثو - بارا ثم أورثو - أرثو ، حيث وصلت أقل جرعة فعالة من هذه المركبات على التوالي ٠,٠٠٢٥ ، ثم ٠,٠٠٥ ، ثم ٠,٠٢٥ جزء في المليون ضد يرقات الأنوفيليس . وتقدير كفاءة مشتقات الـ د. د. ت الناتجة من إدخال هالوجينات أخرى بخلاف الكلورين ثبت الترتيب التنازلي مشتق الفلور ، ثم الكلور ، ثم البروم ، ثم اليود لمركب الـ د. د. ت . ولو أن التجارب التي أجريت في بريطانيا أوضحت أنه من بين ٢١ نوعاً من الحشرات المختبرة ، فإن ١٦ منها لم يصل تأثير وفعالية الفلورو - د. د. ت لمستوى الـ د. د. ت نفسه . وشكل (٢-١٢) يبين العلاقة بين التركيب الكيميائي لمشابهات الـ د. د. ت ومشتقاته الهالوجينية . وكلما زادت الخطوط تحت المركب ، زادت السمية .



شكل (٢ - ١٢) : العلاقة بين التركيب الكيميائي لمشابهات الـ د . ت ومضطاته المألوجنية .

• مأخوذة من كتاب A.W.A. Brown بعنوان Insect Control by chemicals عام ١٩٥١ .

وشكل (٢ - ١٣) يوضح سمية مشتقات الـ د.د. ت الناتجة من إزالة ذرات الكلورين من نواة الإيثان ، وكذلك من إحلال مجاميع أخرى على حلقة البنزين .



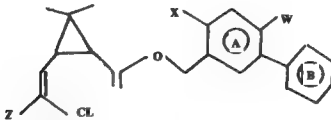
شكل (٢ - ١٣) : سمية مشتقات الـ د.د. ت بعد إزالة ذرات الكورين وإحلال مجاميع أخرى على حلقة البنزين .

• كلما زادت المحلوط ، كان المركب أكثر ضلابة ضد الآفة المستهدفة (مأخوذ عن برون ١٩٥١) .

٥ - البيروثينات المخلفة

بالنسبة لمركبات البيروثينات المخلفة سنكتفى بذكر العلاقة بين التركيب الكيميائي والفاعلية لسلسلة من المشتقات الخاصة المحتوية على كحولات بنزلية ، والتي رمزها العام كما على :

جدول (٢ - ٦) : العلاقة بين التركيب الكيميائي والفاعلية لسلسلة من المشتقات المحتوية على كحولات بنزلية .



التركيز النصفى القاتل ت ق ٥٠					Y	X	W	المركب
(٥)	(٤)	(٣)	(٢)	(١)				
٧٤٤,٠	٢,٥	٣٩,١	٤٠,٣	١٦,٩	يد	يد	يد	١
١٦,٧	٢,٣	٨,٨	٤,٨	٤,٣	فل	يد	يد	٢
٨١,٠	٥,٥	٨,٣	٢,٩	٣,٧	كل	يد	يد	٣
٩٥,٤	١٣,٧	٩,٦	١٠,٩	٢٢,٤	بر	يد	يد	٤
٣٠,٤	٢,٩	٢,٨	١,٦	٥,٢	كيد ٣	يد	يد	٥
١١,٦	١٥,٨	١٩,٧	١,٢	٢,٨	كيد ٢	يد	كيد ٣	٦
٧٢,٦	٢١,٢	١٧,٩	١١,٠	٦,٤	يد	يد	كيد ٣	٧
٥١,٢	٢,٠	١٠,٩	٤,٦	٣,١	كيد ٣	كيد ٣	يد	٨
٣٢٢,٠	١,٠	٦,٩	٩,٨	٣,٢				سيس برمثرين
١٠٠٧,٠	٣,١	٣٩,٧	١٢,٢	٥,٥				سيس ترانس
								بيروثين

(٢) = من البسة

(٢) = غشاء الفول للكسيكية

(١) = نطاط الكرب

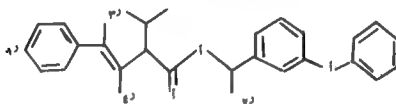
(٥) = الميكوت الأخر ذو البحين

(٤) = الدودة القارضة الجنوبية

من هذا الجدول يتضح أن الاستبدالات الموضحة أدت إلى الحصول على سلسلة من المركبات ذات مدى واسع جدًا من الفعالية . وقد أدت الإحلات إلى زيادة فعالية جميع المركبات ، ماعدا (٧) - وبالنسبة لإدخال الهالوجينات ثبت أن الكلورين والفلورين متساويان في الفعالية ، ولكنهما أكثر من البرومين (مركب ٢ ، ٣ ، ٤) . وثبت كذلك أن مشتقات الميثايل (٥) أكثر كفاءة من المركب الأساسي بدون إحلال ، والمركبات القياسية ، وكذلك أكثر من مشتقات الميثايل (٦) في الوضع ٢ - أما إدخال الميثايل (٧ ، ٨) ، فقد أعطى مركبات أقل فعالية .

وفيما يلي مثال آخر عن العلاقة بين التركيب الكيميائي والفعالية لسلسلة من مركبات ٢ - أيزوبروبيل - ٤ - فينيل - م - بيوتينات ذات التركيب البنائي التالي جدول (٢-٧) .

جدول (٢ - ٧) : العلاقة بين التركيب الكيميائي والفعالية لسلسلة من مركبات ٢ - أيزوبروبيل - ٤ - فينيل - م - بيوتينات .



المركب	١	٢	٣	٤	دودة اللوز	الذباب المنزلية	من الفول	العنكبوت الدودة الأحمر القارصة
جق ٥٠	جق ٥٠	جق ٥٠	جق ٥٠	جق ٥٠	جق ٥٠	جق ٥٠	جق ٥٠	جق ٥٠
١	يد	يد	يد	يد	٠,٧١	٠,٣٤	١٠٠٠	١٠٠٠
٢	يد	ك ن	يد	يد	٠,١٦	٠,٢٣	١٠٠	٦٨
٣	كل	يد	يد	يد	٣,٥	١٠	٢٨٠	١٠٠٠
٤	كل	ك ن	يد	يد	٠,٢٦	٠,٢٦		٠,١٠
٥	فل	يد	يد	يد	٠,٤٨	٠,٤٣	٢٩	
٦	فل	ك ن	يد	يد	٠,٠٤٤	٠,١٣	٧,٢	٠,٢٥
٧	يد	يد	يد	ك يد ٣	٣,٩	٤,٥	٣٤٠	> ١٠٠٠
٨	يد	يد	ك يد ٣	يد	٢٢,٧		١٠٠٠	> ١٠٠٠
٩	يد	يد	كل	يد	٢٥	> ١٠	٤٥٠	> ١٠٠٠

يتضح من جدول (٧-٢) أن إدخال مجموعات الميثايل والكلورين في بعض المواضع أدى إلى نقص في كفاءة المركبات الناتجة بدرجة كبيرة ضد الآفات المستهدفة ، بينما أدى إدخال السيانيد والكلورين والفلورين في مواضع أخرى لزيادة الفاعلية .

ولقد قيم العديد من مركبات البيثرينات المخلقة ضد حشرات الملل الأبيض ، وثبتت العلاقة المؤكدة بين التركيب والفاعلية كما يبدو من قيم الجرعة النصفية القاتلة ج ق ٥٠ لكل حشرة ، والتي تظهر بين الأقواس بيرمثرين (٠,٠٠٦ ميكروجرام) ، وريسمثرين (٠,٠٠٩) ، وفينوثرين (٠,٠٠٨) ، واللفثرين (٠,٠٣٥) ، وبروبارثرين (٠,٠١٧) ، وبروثرين (٠,١٦٠) ، وبيوثرين (٠,٠٤٦) ، وفالثرين (٠,٣٠٠) ميكروجرام/حشرة .

القسم الثالث

المجموعات الكيميائية المختلفة لمبيدات الآفات

- الفصل الأول : أهم مجموعات المبيدات الحشرية .
- الفصل الثاني : المركبات ذات الأثر الطبيعي .
- الفصل الثالث : مركبات الكلور العضوية .
- الفصل الرابع : المبيدات الفوسفورية العضوية .
- الفصل الخامس : مبيدات الكاربامات .
- الفصل السادس : البيرثرينات المخلقة .

الفصل الأول

أهم مجموعات المبيدات الحشرية

أولاً : مقدمة

ثانياً : بعض استنتاجات عن العلاقة بين التركيب والفاعلية .

ثالثاً : المبيدات غير العضوية .

الفصل الأول

أهم مجموعات المبيدات الحشرية

أولاً : مقدمة

من المعروف أن البحث عن مركبات جديدة ذات كفاءة إبادة ضد الحشرات الضارة استمر منذ الحرب العالمية الثانية حتى الآن بجهود علماء الكيمياء العضوية ، مما أسفر عن اكتشاف مركبات شديدة الفاعلية أدت إلى تزايد وسائل ترسانة مكافحة الآفات بصورة تدريجية . ولا تهدف هذه العملية إلى مجرد مضاعفة عدد المركبات المتاحة ، ولكن تهدف إلى الحصول على المركب المناسب ، حيث لكل مركب صفاته الطبيعية والكيميائية ، التي تعكس وتحدد الفعل البيولوجي ، والسلوك البيئي للمركب . وتتأني معرفة الاختلافات في حساسية الأنواع المختلفة من الآفات لمبيد واحد من خلال الدراسات العملية والملاحظات الحقلية . وفي المراحل الأولى لاستخدام الكيمائيات في مكافحة الآفات ، كان القائمون بهذه العملية يفضلون اللجوء للمركب المتعدد الأغراض ، أما الآن فقد ركزوا على تخليق وصناعة المبيدات للحصول على المركب الأكثر تخصصاً ضد آفة ما ، أو مجموعة محددة من الآفات .

ومن الصعوبة بمكان حصر عدد المركبات التي خلقت واختبرت ، وتلك التي أثبتت كفاءتها في مجال مكافحة الآفات منذ الأربعينات حتى الآن . ويمكن القول بأن النسبة بين المركبات ذات الاستخدامات المتعددة ، وتلك المحدودة أو المقيدة الاستخدام تتراوح بين ١ : ١٠٠ ، وتجدر الإشارة إلى أن محاولة إيجاد العلاقة بين التركيب الكيميائي ، والفاعلية لعدد من المركبات من نفس المجموعة أو من مجموعات مختلفة من أصعب دراسات هذا المجال لارتباطها بالعديد من العوامل ، خاصة طريقة المعاملة ، ونوع الآفات تحت الاختبار ، وكيفية إحداث التأثير ، وصعوبة تمثيل النتائج المتحصل عليها من تجارب التقييم . ولقد أمكن توضيح بعض التصورات العامة عن علاقة التركيب الكيميائي بالسمية على الحشرات ، ويمكن إيجازها في عدة نقاط محددة ، وذلك على الرغم من تناول المؤلفين لهذا الموضوع في باب مستقل بهذا الكتاب ، إلا أن الإشارة المختصرة له هنا تبدو ضرورية للإلمام بالموضوع الذي يتناوله هذا الجزء ، وهي كما يلي :

١ - ثبت أن أحسن المبيدات تأثيراً بالملامسة هي تلك التي يتراوح وزنها الجزيئي من ٣٠٠ - ٤٠٠ كما في البيروثينات ، والروتينون ، والـ د . د . ت ، والتوكسافين ،

والكلوردين ، والليندين وغيرها .

٢ - إن أكثر المبيدات فعالية تلك التى تحتوى على حلقة أو حلقتين من ذرات الكربون باستثناء مركب الروتينون .

٣ - ثبت أن بعض الاستبدالات تزيد من سمية الجريء الأصيل ، كما فى الهالوجينات ، وخاصة الكلور فى حالات الد.د.ت ، واللددين ، والكلوردين ، والألدرين ، والتوكسافين وغيرها . وحدث نفس التأثير فى حالة مجموعة ك ك ب ن (SCN) مع مركبات الليثين ، والسانيت ، ومجموعة النيترو (NO₂) كما فى مركبات DNOC ، والباراثيون ، ومجموعة النتريل ، أو السيانيد كما فى مركبات HCN ، والأسيتونيتريل .

٤ - من بين ١٠٥٤ مركب كلورينى .. أثبتت الاختبارات أن ٨٧,٣٪ من المشتقات أحادية الكلور ذات كفاءة إبادة ضد الحشرات ، وكلما زاد محتوى الكلور ، زادت النسبة حتى ٩٥,٥٪ (خماسية الكلور) . كذلك أدت زيادة كلورة السلسلة الجانبية للإيثان فى مركب الد.د.ت .ت ومشتقاته إلى زيادة السمية ، وفسر ذلك على أساس أن كلورة الجريء تزيد من كثافته ، مما يؤدي إلى صعوبة إزالته من على السطح المستهدف . وعلى النقيض من ذلك .. أدت كلورة مركز الإيثان فى مركب البار - بارا - دايكلوروفينيل إيثان إلى نقص الفعل الإبادة على الأكروسات . ولقد اتفق على أن الفعل السام لمركبات الكلورين وغيرها من الهالوجينات يتوقف على مدى حساسيتها لعملية فقد كلوريد الأيدروجين ، أو أى حمض هالوجينى فى عملية dehydrochlorination .

٥ - ثبت أن بعض الإحلالات تؤدي إلى نقص السمية عن طريق الملامسة ، كما يحدث فى المجموعات القطبية الحامضية للكربوكسيل (- ك ا ا ي د) ، وكذلك الأيدروكسيل الفينولى (- ا ي د) ، حيث اتضح أن القطبية الزائدة تمنع دخول المركبات خلال كيونيكل الحشرة ، ولكنها ترتبط على الجليد بالتفاعلات الكيميائية . فال د.د.ت من أحسن المبيدات باللامسة وهو عديم القطبية تمامًا .

٦ - ثبت أن مجموعة الأمينو والأميدوزات القطبية العالية تقلل من فرص المركبات على إحداث الفعل السام . وعلى النقيض من ذلك .. وجد أن بعض الإحلالات يزيد من التأثير السام الملامس عن طريق زيادة ذوبانها فى الدهون ، مثل : مجاميع الميثوكسى ، والميثايل ، ومشتقات الإيثيلين ، والكلوروفورم ، وحلقات البنزوبيران . والعلاقة بين طول السلسلة (إحلالات الألكيل) ، والفعل الملامس للمبيدات تعتبر من التساؤلات المتارة فى هذا الصدد . ولقد ثبت أن حجم نواة الجريء هو العامل المؤثر فى هذا ، فإذا كان حجم النواة صغيراً أصبح طول الألكيل المناسب ١٢ ذرة كربون ، وإذا كان الحجم متوسطاً ، أصبح

طول الألكيل من ٥ إلى ٨ ذرات كربون ، وإذا كان الحجم كبيراً ، أصبح الطول المناسب للألكيل من ذرة إلى ذرتين كربون . أما بالنسبة للمدخنات وحتى مع النواة الصغيرة يكون طول الألكيل صغيراً كذلك .

٧ - ثبت أن عدم التشبع في السلسلة الجانبية الأليفاتية يزيد من السمية ، كما في الألدروكربونات الأليفاتية والأحماض الدهنية ، والسلاسل الجانبية للبيرثينات ، والروتينون ، والبيرين . كما اتضح أنه في حالة ارتباط المجموعة السامة بحلقة البنزين ، تزداد السمية بإدخال المجاميع الإحلالية في الوضع « بارا » ، كما في مشتقات الـ د. د. ت ، ومماثل التركيب الجزئي للعديد من المبيدات الحشرية ما يوجد في المبيدات البكتيرية والفطرية في احتوائها على مجموعة الكربونيل (ك = أ) ، مرتبطة برابطة زوجية إثيلية ، مما يؤدي إلى حدوث تناسق تركيبي ك = أ - ١ - ك = ١ ، كما في المركبات الحلقية ، مثل : البيرثينات . ويحتوى الكثير من المبيدات الحشرية الفعالة على روابط الإثير (- أ -) ، ويوجد هذا أيضاً في المادة المنشطة البيرونييل بيوتوكسيد .

كما سبق .. يتضح مدى صعوبة العلاقة بين التركيب الجزئي والفعل الإبادي ضد الحشرات ، نظراً لتواجد عوامل متعددة ، مثل : نفاذية الجلد (في حالة المبيدات الملامسة) ، وعامل الاندماص (في حالة المدخنات) . ويفضل اعتبار أن المجاميع المختلفة من المركبات ذات تأثيرات فسيولوجية وبيوكيميائية مختلفة . وتعمل بعض السموم العشبية ، مثل : الفوسفات العضوى ، والكلوريدات على تثبيط إنزيم الكولين إستريز الهام للتوصيل العصبي الحسى . وعلى النقيض .. فهناك بعض السموم العصبية الأخرى غير القادرة على تثبيط الكولين إستريز ، مثل الـ د. د. ت ، والنيكوتين ، والثيوسيانات . وتثبط بعض المدخنات مثل بروميد الميتايل إنزيم الديهيدروجيناز عن طريق مهاجمة مجموعة (ك يد) في هذه الإنزيمات ، ويثبط البعض الآخر ، مثل : كبريتيد الألدروجين ، وسيانيد الألدروجين السيتوكروم أكسيداز ، وذلك بالارتباط بمجموعة الحديد على سطح الإنزيم . وقد وجد كذلك أن بعض السموم المحتوية على التركيب ك = ك - ك = أ تعمل على مجاميع (ك ب يد) على الديهيدروجيناز .

قد أثبت العديد من الدراسات أن شكل الجزيء يلعب دوراً مهماً في تحديد الفاعلية ، فالجزيء الذى على شكل المظلة كما في الـ د. د. ت قادر على إيقاف عمل المستقبلات بدرجة تفوق الجزيء غير المتماثل ، حتى بالنسبة لأهوى المبيدات الحشرية ذات التركيب غير المتماثل ، مثل : الألدرين ، والديلدرين ، والكلوردين ، والتوكسافين ، والبيرثرين ، والروتينون ، والنيكوتين . ولقد اتفق على أنه كلما كان التغير في الجزيء صغيراً ، كانت فرصة زيادة التأثيرات السامة كبيرة . ولا يمكن ، حتى الآن ، التكهّن بما يمكن أن تكون عليه كفاءة الجزيء في الاستبدالات ، أو الإحلالات ، أو التشعب ، أو إعادة التنسيق ، ولم يزل هذا الموضوع في حاجة ماسة لمزيد من الدراسات .

ثانياً : بعض الاستنتاجات عن العلاقة بين التركيب والفاعلية

(أ) الأيدروكربونات الأليفاتية

تتميز المركبات المشبعة بقلة سميتها ، حيث تحدث التأثيرات السامة عن طريق الخواص الطبيعية . وثبت وجود فعل مدخن في أفراد السلسلة ذات الطول المتوسط ، وتزداد الفاعلية في سلاسل البنتان ، والهكسان ، والهيبتان وتقل مرة أخرى في الأوكتان . ولا تظهر الأفراد الأولى تأثيرات بالملامسة لشدة تطايرها . وعلى النقيض .. نجد أن الأيدروكربونات غير المشبعة شديدة السمية . والمركبات الأليفاتية ذات سمية تبلغ ١,٥ مرة أكثر من المركبات النافثية .

(ب) الكحولات الأليفاتية

لا تعتبر الكحولات كمجموعة مبيدات حشرية قوية ، إلا أنها قادرة على إحداث التخدیر الذي قد يصل إلى الموت ، وكلما زاد الوزن الجزيئي ، زادت السمية . ويرجع هذا لزيادة درجة الذوبان في الدهون ، وزيادة معامل التوزيع بين الماء والدهن ؛ مما يساعد على دخول المركب للعصب من خلال الغلاف الليبويدي ، ثم يتخذ الكائن الحي .

(ج) الأحماض الدهنية

أثبتت الدراسات أنه كلما نقص طول السلاسل للأحماض الدهنية ، زادت الفاعلية بالملامسة نتيجة لزيادة النشاط السطحي للحامض الدهني . ولا يحدث ذلك مع جميع الحشرات ، إذ حدث العكس تماماً مع يرقات الفورميا أو الكاليفورا . وهناك حد أقصى لطول الجزيء وهو ك_{١٠}-ك_{١٢} ، ولا يرتبط الحد الأقل من ذلك بزيادة السمية . ويعتبر حامض الأوليك غير المشبع أكثر كفاءة من حامض الأسيتاريك المشبع .

(د) السلاسل الجانبية الألكيلية

نظراً لاحتواء معظم المبيدات الحشرية على مجموعات الألكيل ، بعضها طويل كما في الصابون والنيوسينات ، أو قصير كما في الـ DNOC والمذخنات العضوية ، كان من الأهمية بمكان معرفة العلاقة بين السمية وطول هذه السلاسل الجانبية . فقي مركبات ٢ : ٤ - داي نيتروفينول ، وجد أن المركب المحتوي على مجموعة الميثائل هو الـ DNOC ، وهو مبيد حشري قوى . وتزداد سمية سلسلة المركبات بزيادة طول مجموعة الألكيل حتى تصل إلى الحد الأقصى مع الهكسيل ، والهيبتيل ؛ إذ تزداد سميتها بمقدار ١٢ مرة أكثر من DNOC .

(هـ) السمية ونقطة غليان المدخنات

ثبتت مصاحبة القيم القليلة من التركيزات المتوسطة مع المركبات قليلة التطاير ، بينما تكون التركيزات أعلى مع المركبات الأكثر تطايرًا ، (مللجرام من الغاز المتطاير/ لتر هواء) . كما اتضح وجود علاقة عامة بين الفعل المدخن ، ونقطة الغليان ، وتشذ هذه العلاقة مع المركبات التي تزيد نقطة غليانها عن ٢٠٠م . ومن جهة أخرى .. فإن المركبات الأعلى من ٢٤٠م كنقطة غليان ، تواجه نقصًا شديدًا في السمية ، وذلك لأن جزءًا كبيرًا من المدخن يفقد عن طريق الادمصاص على جدران العبوات ، أو قد يعزى السبب إلى فشل المركب في التطاير . وثلاثي هذا الوضع لاند من وضع المركب في العبوات بتركيزات أعلى من حالة تشبع الهواء الموجود في العبوة . وهذا ما يحدث مع اللندين والكلوردين ، حيث يظهران تأثيرًا قاتلًا عن طريق الأبخرة المنطلقة من التركيزات العالية . وكقاعدة عامة ... يمكن القول بأن السمية تزداد بمقدار ١٠ مرات ، كلما ارتفعت نقطة الغليان بمقدار ٧٠ درجة . وعلى العكس من ذلك يقل الضغط البخاري بمقدار عشرة أمثال مع كل زيادة في نقطة الغليان مقدارها ٥٠م . ومن ثم تزداد السمية عشرة أمثال مع كل زيادة مقدارها ٧٥م في نقطة الغليان . ويعنى هذا أنه كلما تزايد تطاير المركب قلت سميته على الحشرات . كما استنتج أن السمية ونقطة الغليان ترتفعان بزيادة الوزن الجزيئي . ومن المحتمل أن تزداد سمية المدخن القليل التطاير بزيادة كفاءتها الادمصاصية ، فخلال فترة التعريض يحدث ادمصاص للأبخرة على جدران القصبات الهوائية والجليد الخارجى . ومن ثم تدمص بداخل الأنسجة . ويطلق على هذه العملية اسم الامتصاص Sorption .

(و) الأيدروكربونات الأليفاتية الهالوجينية

يؤدى إحلال ذرات هالوجينية في الأيدروكربونات الأليفاتية إلى إنتاج مدخنات فعالة ضد الحشرات ، مثل : بروميد الميثايل ، والإيثيلين داي كلوريد ، ومخلوط DD ، وتزداد السمية في المشتقات أحادية الهالوجينات للميثان تبعًا للسلسلة : كلور ، بروم ، يود ، ويتمشى هذا مع نقطة الغليان . وكلما زاد الوزن الجزيئي لهذه المركبات ، زادت السمية . وباستثناء مركب التراي كلوروايثيلين نجد أن المركبات غير المشبعة تظهر سمية أعلى من المركبات المشبعة . ولم يثبت للأن وجود علاقة منتظمة بين السمية ودرجة الهالوجينية ، حيث تلعب الديناميكا الحرارية للمركب دورًا في تحديد درجة تطايره ، وفعاليته الإبادية . ولقد اتضح من دراسات قيم الديناميكا الحرارية ، وعلاقتها بالسمية في مركبات هاليدات الألكيل ضد إحدى حشرات الحبوب المخزونة أن مجموعة الميثايل ترتبط بارتفاع درجة السمية والفاعلية . ويمكن ترتيب درجة السمية تنازليًا ، كما يلي : اليود - البروم - الكلور . ويتمشى هذا مع ثابت سرعة التفاعل الكيميائي لكل مركب .

(ز) مركبات النيتروألكيل

تؤدى عملية التثرة للبارافينات البسيطة إلى إنتاج النيتروألكان الفعالة كمدخنات . وتزداد السمية

زيادة الوزن الجزيئي ، وزيادة إدخال الهالوجينات في النيتروألكان تزيد من الفعل المدخن والسمية . ولقد ثبت أنه بينما يكون الكلوروبكرين متوسط السمية ضد الحشرة القشرية الحمراء ، يكون البروموبكرين قليل السمية على هذه الآفة .

وكما سبق القول .. فإن العلاقة بين التركيب الكيميائي والصفات الطبيعية الكيميائية للمركبات ، والفعل البيولوجي ، والسمية ، والسلوك البيئي من الأمور الشديدة الصعوبة في دراسات هذا الفرع من المعرفة ، نظرًا لتشابه العديد من العوامل المؤثرة على هذه العلاقة . وكل مايمكن قوله في هذا الصدد هو أن هناك بعض العلاقات المعروفة ، ولكن لكل منها شواذ لا تنتمي مع العادية . ولم يزل هذا الموضوع في مرحلة الحدأة البحثية ، ولكي يصل إلى البلوغ لابد من إجراء المزيد من الدراسات المكثفة الواعية من خلال النظم الإحصائية ، والحاسبات الإلكترونية ، دون الاعتماد على الدراسات العشوائية كما كان الحال في الماضي .

وسنحاول في الجزء الثالث المرور ، في عجلة سريعة ، بأهم ملاحظ التطور التاريخي لأهم الكيميائيةات التي أسهمت في مجال مكافحة الآفات . وعذرنا في ذلك أن معظم الزملاء قد تناولوا هذه المركبات بشيء من التفصيل ، ولسنا في حاجة للتكرار .

Inorganic pesticides

ثالثاً : المبيدات غير العضوية

وبالرغم من إيقاف استخدام هذه المركبات في السنوات الأخيرة إلا أن المؤلفين رأوا ضرورة الإشارة إليها باختصار شديد نظرًا للدور الذي أسهمت به في مكافحة الحشرات الضارة حين كانت الساحة خالية من المبيدات العضوية . ولقد استهدفت هذه المركبات الحشرات ذات الفم القارض أساساً ، وبعض الحشرات ذات الفم الماص ، والثاقب الماص ، واللاعق . ولتحقيق فعالية عالية لابد من تغطية الأسطح المعاملة بتجانس كامل . وقد شاع استخدامها في صورة طعوم سامة مع المواد الجاذبة ، أو نثرًا في أماكن تجوال الحشرات .

١ - مركبات الزرنيخ

وهي مركبات شديدة السمية ؛ إذ لها القدرة على قتل جميع صور الحياة . ويتوقف تأثيرها البيولوجي ، وتأثيراتها الجانبية الضارة على النباتات المعاملة ، على درجة ذوبانها في الماء . لذا .. يجب على المشتغل بمثل هذه المواد أن يكون على إلمام كاف بمعدل انفراد الزرنيخ الذائب ، والمسئول عن هذه التأثيرات . ويتوقف الانفراد على حجم حبيبات المستحضر الزرنيخي ، ونسبة ثاني أكسيد الكربون في الجو ، ونوعية وكمية الأملاح السائدة في مياه التخفيف . ولقد فرض هذا الوضع ضرورة خلط مستحضرات الزرنيخ الشديدة الذوبان في الماء بمواد إضافية تتحد مع الزرنيخ الذائب المنفرد ، بما يقلل من حدوث الضرر . ويطلق عليه اسم المصححات Correctors ، مثل : الجير ، والكبريت الجري ، وأكسيد الفارصين (على النباتات غير الحساسة له) .

وتعتبر مركبات زرنیخات الكالسيوم من أكثر المواد الزرنیخية التي استعملت في مكافحة بعض الآفات الحشرية في مصر ، خاصة دودة ورق القطن وهي تستعمل مخلوطة مع الجير المطفأ ، ومسحوق الكبريت . وهناك تفكير في استخدامها مرة أخرى بعد أن تفاقمت ظاهرة المقاومة لودة ورق القطن ، مع ضرورة اتخاذ الاحتياطات الخاصة بتجنب التسمم . كما استعمل أخضر باريس كطعم سام للحفار ، والدودة القارضة ، والنطاط ، والجراد ، وكذلك لمكافحة يرقات العوض . وهو عبارة عن مخلوط من مینازرنیخیت النحاس ، وخلات النحاس بنسبة ٣ : ١ ، لذا .. فإن نسبة انفراد الزرنیخ الذائب عالية ، ومن ثم فإن سميته شديدة . وقد استخدم مركب زرنیخیت الصوديوم كمبيد حشائش لشدة تأثيره الضار على النباتات ، كما استخدم في تجهيز الورق القاتل للذباب . وتعتبر زرنیخات الرصاص من أفضل المستحضرات لأنها تنتج في صورة زغية سهلة التوزيع في الماء ، مما يعطي توزيعاً متجانساً ، وثباتاً عالياً على الأسطح النباتية . ومن أخطر عيوبها أنها تحتوي على عنصر الرصاص الشديد السمية والمرتفع الثمن ، علاوة على تراكمه في عظام الحيوان .

ينفذ الزرنیخ من بشرة الأوراق النباتية ، ويدخل عن طريق الجذور صاعداً لأعلى . لذا .. وجب التنويه عن مشكلة تواجد مخلفات الزرنیخ في ثمار الموالح بعد مركب زرنیخی عضوی (ميثان صوديوم زرنیخات) لمكافحة حشيشة « نشاش الذباب » ، والتي كانت سائدة في بساتين مديرية التحرير ، مما أدى إلى إيقاف استخدام هذه المادة حفاظاً على صحة المستهلك . ويؤثر الزرنیخ على بروتوبلازم الخلايا النباتية محدثاً سقوطها بعد الجفاف . وكلما كانت هناك عوامل تزيد من معدل انفراد الزرنیخ الذائب ، زاد الضرر . ولقد ثبت أن التركيزات البسيطة من مركبات الزرنیخ تنشط نمو النباتات المعاملة ، ويؤثر تجمع الزرنیخ في التربة على الخصوبة والإنتاجية .

ويحدث الزرنیخ تأثيره بعدة طرق ، الأولى تتمثل في إحداث خلل أو إيقاف انطلاق الطاقة اللازمة للعمليات الحيوية داخل جسم الإنسان ، أو الحيوان عن طريق إيقاف ATP ، وكذلك تثبيط الإنزيمات الحيوية المحتوية على مجموعات (كب يد) بالارتباط بها . وقد يحدث ترسيب كلّي للبروتين في حالة وجوده بتركيزات عالية .

وتحدد النسبة المئوية للزرنیخ الكلي في المركب الزرنیخی ، وكذلك نسبة الزرنیخ القابل للذوبان في الماء مجال الاستخدام . ومن الثابت أنه كلما زادت نسبة الزرنیخ في المستحضر ، زادت الفاعلية ضد الآفة المستهدفة . ومن جهة أخرى .. يزيد حرق الأوراق النباتية المعاملة بزيادة نسبة الزرنیخ الذائب ، أو المنفرد . ويجب تجنب خلط مركبات الزرنیخ بالمواد ذات التأثيرات القلوية ، مثل : معلى الجير ، والكبريت ، والصابون ، والماء العسر ، تفادياً لزيادة الزرنیخ الذائب ، ويجب كذلك تفادي المعاملة بمركبات الزرنیخ في الظروف الجوية غير الملائمة ، حيث يزداد الضرر في الجو الحار ذي الرطوبة العالية .

٢ - مركبات الفلور

يمكن أخطر عيوب مستحضرات الفلور في تفاوت درجة ذوبانها في الماء ، فالمركبات شديدة الذوبان لا تستخدم على النباتات ، ولكنها تجهز لمكافحة الآفات المنزلية ، وحفظ الأخشاب ، والطعوم السامة لأنها سموم معدية . ويعتبر فلوريد الصوديوم من أوائل المواد المستخدمة لذلك (مكافحة الصراصير) ، وكلوريدات الحارصين (وقاية الأخشاب) ، وفلوريد الباريوم (مكافحة الفراشات) ، وفلوريدات الرصاص (يرقات البعوض) ، وفلوريد اليوتاسيوم (وقاية الأخشاب) . وقد شاع استخدام الفلوسليكات للصوديوم ، والكالسيوم ، والمغنسيوم ، والباريوم ، وفلوالومينات الصوديوم .

إن مركبات الفلور سموم بروتوبلازمية ، وتفوق تأثيراتها السامة على الحشرات مركبات الزرنيخ في الكفاءة ، علاوة على رخص ثمنها ، وقلة ضررها على الحيوانات والنباتات . وأنها تعمل كسموم معدية ، وبالملازمة . ولبعضها تأثير طارد . ولايتمثل تكرار استخدام هذه المركبات في مكافحة الآفات مستقبلاً ، وذلك نظراً للقيود الشديدة التي على هذه المجموعة ، كما أن هناك بدائل كثيرة جداً أكثر أمناً منها .

٣ - مركبات الفوسفور غير العضوية

يعتبر فوسفيد الزنك من أهم مركبات هذه المجموعة ، وأكثرها استعمالاً حتى الآن في مكافحة الفئران . حيث يفيد في تقليل التعداد قبل البدء باستعمال المواد المسيلة للدم ، والممانعة للتجلط . ويستخدم على صورة مستحضر ناعم في صورة مسحوق يحتوي على ٢٠ - ٢٢٪ من الفوسفور المفرد ، ولكي يحدث المركب تأثيره ضد الآفة المستهدفة ، لابد أن يلامس الرطوبة حتى يتحلل وينفرد منه غاز الفوسفين الشديد السمية ، والقابل للاشتعال . لذا .. يحتاج استخدام المركب في التطبيق الميداني ضد حشرات الحفار ، أو الفئران إلى احتياطات خاصة عند تجهيز الطعوم السامة ، وكذلك عند وضعها في أماكن وجود الآفات ، كما يجب منع التدخين حتى لايشتمل غاز الفوسفين .

٤ - مركبات الزئبق

من المعروف أن لأعرة الزئبق تأثيراً ضاراً على إنبات التقاوى ، كما أن لها تأثيراً ساماً على الحشرات ، ومن أهم مستحضرات الزئبق ، المشتق الكلوريني (كلوريد الزئبقيك) الشديد السمية عن طريق الفم . ولقد استخدم محلوله في الماء لتعقيم مراقد التقاوى المصابة ببعض الفطريات المرضية ، كما ثبت تأثيره الطارد لبعض الحشرات التي تصيب الكرنب . واستخدم أيضاً على نطاق واسع كمطهر للتقاوى ، إلا أن استخدامه توقف الآن ، وذلك لخطورته من جهة ، ووجود بدائل كثيرة من جهة أخرى . ويزداد تأثير المركب في الجو الحار (٦٠ - ٧٠°ف) .

ويجب التنويه بأن مركب الكالوميل ، كلوريد الزئبقوز ، أكثر أمانًا على النباتات ، ويستخدم بحرية كمطهر للبذور ، وكذلك لمكافحة آفة جذور الكرنب . ويعتبر مخلوط كلوريد الزئبقيك ، وسيانيد الزئبقيك من أحسن التجهيزات الممكنة لتطهير الماكينات ، وتطهير جروح الأشجار ، خاصة الكمثرى التى تعال من اللفحة النارية . ويستخدم أكسيد الزئبقيك فى معاملة قاع السفن كدهان لحمايتها من الطحالب ، والديدان الأنبوبية ، وبعض القواقع .

٥ - الكلوروات والبورات

تستخدم هذه المواد كعمققات للتربة ، وكمبيدات حشائش . وفى أغلب الأحوال تستعمل غلايط منها ، كما أن لها دورًا كمسقطات للأوراق . ومن أهم أنواعها كلوروات الصوديوم ، والتى تخلط فى العادة بغيرها من المبيدات الأخرى نظرًا لقلّة وبطء إحداثها للأثر الفعال ضد الحشائش المستهدفة . ولكن نعيمها قابليتها الشديدة للاشتعال عند خلطها بالمواد العضوية ، والكبريت والفوسفور ، والأحماض ، وأملاح الأمونيوم . ويرتبط الفعل الإبادى للحشائش لمركبات البورون بمحتوى التربة من الصلصال ، بينما يرتبط فعال الكلوروات الإبادى بمستوى التترات فى التربة ، حيث تؤدى زيادتها إلى نقص الامتصاص ، مما يتطلب استخدام جرعات كبيرة فى حالة التربة ذات الخصوبة العالية أو الملحية .

ويستخدم هيبوكلوريت الصوديوم (أحد مركبات الكلورين) فى محاليل غسيل الفواكه والخضروات . ولابد من استخدام التركيزات الملائمة حتى لا تحدث هذه المركبات أضرارًا خطيرة على النباتات . وهى تفيد كذلك فى تطهير صناديق جمع الثمار ، وتصديرها ، وتطهير أماكن التخزين .

ويجب التنويه إلى أن مركبى البوراكس وحمض البوريك يستخدمان كمبيدات حشائش . ويعتبر البوراكس أكثر انتشارًا لشدة ذوبانه فى الماء ، ورخص ثمنه . ويستخدم المركبان على صورة مساحيق لمكافحة الصراصير ، وهما أقل كفاءة ضد الحشرات من فلوريد الصوديوم . ويستخدم حمض البوريك فى مكافحة الديدان فى استراليا ، والولايات المتحدة الأمريكية .

٦ - مركبات الناليوم والأنتيمون والسلينيوم

استخدمت مستحضرات كبريتات أو خلاص الناليوم فى تحضير الطعموم لمكافحة الخمل والفئران . ويحتاج استخدامها لخبرة خاصة فى التطبيق حتى تتجنب إحداث أضرار ، وحروق للنباتات المزروعة .

كما استخدمت مستحضرات طراطرات البوتاسيوم الأنتيمونية لمكافحة حشرة الترس على الجلابدولس . وتؤثر الفعالية بدرجة كبيرة بمعدل حموضة محلول الرش .

وتوجد مركبات السليسيوم مرتبطة بالثاليوم ، والتيلوريوم وهي تفيد كمبيدات حشائش ، إلا أن ضررها الشديد على النباتات حدٌ كثيراً من التوسع فيها . كما تستخدم مخلوطة مع الكيريت في مكافحة بعض أنواع الأكاروسات والّمن على نباتات الكريزانتيمس .

٧ - مركبات الزنك

استخدمت أكاسيد وكيريتات الزنك لوقاية المجموع الخضري لأشجار الموالخ من معظم الأمراض الفسيولوجية . وقد تم تجهيز مخلوط من بعض الزنك مع مركبات النحاس ، والجير ، والكيريت لمكافحة العفن الذي يضر بأشجار الأفوكادو .

٨ - مركبات الأمونيوم

يستخدم كلوريد الأمونيوم كمادة طاردة للحشرات داخل المخازن ، بينما تستخدم نترات الأمونيوم كمبيد حشائش بعد الإنبات . ويستخدم مركب سلفات الأمونيوم كمبيد حشائش غير متخصص ، ويعامل بعدة صور مختلفة . ومن المعروف أن ثيوسينات الأمونيوم تعمل كمبيد حشائش ولكن في نطاق محدود .

٩ - كربونات الباريوم

تستخدم كطعوم لمكافحة الفئران .

١٠ - مركبات الكيريت

يعتبر الكيريت أحد مبيدات الآفات المتعدد الاستعمال ، حيث يستخدم على صورته العنصرية ، أو على صورة مركبات مجهزة . وهو شائع الاستعمال كمبيد فطري ، علاوة على تأثيره على الحشرات والأكاروسات . ولم يزل هذا المركب يمثل عصب مكافحة الفطريات المسببة لأمراض البياض الدقيقي على الخضروات والفواكه . ويعتمد الكيريت في كفاءته على صفة التطاير على درجة ٥٢°م ، مع ازديادها بارتفاع درجة الحرارة . وقد أدى نجاحه في مكافحة الأكاروسات المسببة لجرب المواشي والأغنام ، وكذلك في مكافحة الحشرات القشرية إلى زيادة الطلب عليه ، ومن ثم تضخم الاستهلاك . ويعتبر الاستخدام المباشر على النباتات مخاطرة كبيرة تتمثل في الحرق إذا وصلت درجة الحرارة إلى ٨٥°ف ، أو أعلى من ذلك . وقد ثبت أمان بعض المستحضرات العضوية من الكيريت على النباتات الخضراء كما في حالة الداي ثيوكاربامات . وتستخدم كذلك في صورة عجينة تدهن بها أنابيب التدفئة في الصوبات الزجاجية ، كما يخلط مع النافثالين . وبعد صهرها يستخدم المسحوق الناتج في عمليات التدخين . ويتطلب استخدام مركبات الكيريت على النباتات ضرورة تجنباس التوزيع ، وضمان الالتصاق على الأسطح المعاملة عن طريق إضافة المواد اللاصقة المناسبة . ويؤثر الكيريت على الفطريات بعدة طرق مختلفة لا مجال لذكرها هنا .

وهناك العديد من الصور التجارية للكبريت ، من أهمها :

١ - الكبريت الناتج من التسامي ، حيث يحدث تبريد سريع لأبخرة الكبريت المسامية بالتسخين ، ويطلق عليها Sublimed sulfur . ويتميز ذلك الناتج بجسيمات ذات أقطار ١٠ - ٢٠٠ ميكرون .

٢ - الكبريت المسحوق الذي يحضر من طحن خام الكبريت ، ويفضل أن تكون جسيماته بأقطار من ٧ - ١٠ ميكرون ، وتضاف له بعض المحسنات لتحسين خواصه الطبيعية ، ويطلق عليه Ground sulfur .

٣ - الكبريت الغروي Colloidal sulfur وهو من أكثر صور الكبريت سمية ، ولكن بسبب عدم ثباته ، وغلو ثمنه ، وصعوبات التسويق لم يتم تسويقه على نطاق واسع .

٤ - الكبريت الميكروني Micronized sulfur وهو صورة دقيقة جدًا ، يتطلب تجهيزه مطاحن خاصة . وتكون جسيماته متجانسة ، تتراوح أقطارها من ٣,٥ إلى ٥ ميكرون .

٥ - الكبريت الخفيف Flotation sulfur ينتج من التفاعلات الكيميائية للاستخدام في التعفير أو الرش ، ويتميز بأن جسيماته غاية في الدقة ، علاوة على اللون الرمادي ؛ مما يتيح له امتصاص الحرارة ، لذا يتطاير في درجات الحرارة المنخفضة .

ولقد تناقص استخدام الكبريت كمبيد حشري بدرجة كبيرة ، نظرًا للتطور المذهل الذي حدث في تخليق المبيدات الحشرية العضوية ، مثل الـ د. د. ت ، ويتمثل مجال الاستخدام بالنسبة للكبريت ضد الأكاروسات بدرجة أساسية . وتترقف الفاعلية على كمية الكبريت التي ستظل عاقلة على السطح النباتي ، ودقة الجسيمات ، ودرجة الحرارة . ومن أشهر المركبات المستخدمة ، هي : غلول الجير والكبريت Lime-sulfur ، وعديدي كبريتيد الأمونيوم Ammonium polysulfide .

١١ - الزيوت المعدنية والبتروولية

بدأ استخدام الزيوت المعدنية والبتروولية منذ ٥٠ عامًا على صور مختلفة ، منها : زيت الفرن الثقيل ، أو الزيت الخام على الأشجار المتساقطة الأوراق خلال فترة السكون ، وكذلك على صورة عالية النقاوة مع مبيدات أخرى (مبيدات حشائش) ، أو على مذيبات أو مواد حاملة للمبيدات الحشرية : كالبيثرينات ، أو الـ د. د. ت ، وكأداة لاصقة في مستحضرات المساحيق ومحاليل الرش . وتنحصر أهمية استخدام الزيوت في مكافحة الحشرات الضارة في كفاءتها العالية ، وقلة التكلفة ، مما أدى إلى بذل الجهد للحصول على صور أكثر أمانًا على النباتات . ولقد نجح الباحثون في تجهيز الزيوت البيضاء عن طريق تخليص زيت البترول من المواد العطرية ، والمكونات غير المشبعة خلال عمليات التنقية المناسبة . وتستخدم هذه التحضيرات كمبيدات حشرية .

والزيوت المعدنية التي استخدمت في البداية لرش النباتات سواء أكانت على صورة الحام الأصلي ، أم التقى كانت تتبع مواصفات زيت التشحيم والكبروسين ، خاصة : الكثافة ، واللون ، ونقطة الوميض ، واللزوجة . وقد ثبت أن هذه المواصفات غير كافية لتحديد صلاحية الزيوت المستخدمة على النباتات وقت السكون أو النشاط . وعلى ذلك ... تم وضع مواصفات إضافية ذات أهمية قصوى في تحديد مجالات استخدام الزيوت المعدنية في مكافحة الآفات التي تصيب النباتات والأشجار ، نذكر من هذه المواصفات على سبيل المثال - لا الحصر : درجة عدم التشبع ، والأسكدة ، واللزوجة ، ومدى التقطير ، ونقطة الغليان . ولن نتعرض لتعريف هذه المواصفات حيث تناولها العديد من المؤلفين .

إن زيت البترول نفسه عديم الفاعلية كمييد حشري ، ولكن الزيوت الحام والمكونات غير النقية تسبب أضراراً على النباتات فيما عدا بعض الأشجار المتساقطة الأوراق ، والمرشوشة خلال السكون الحقيقي . وتستخدم بعض الزيوت النقية لمكافحة يرقات البعوض ، ومعاملة الدواجن لحمايتها من الأكاروسات الضارة . وإجراء عملية التنقية باستخدام حامض الكبريتيك ، وثاني أكسيد الكبريت أدى للحصول على الزيوت البيضاء المسماة بالزيوت الصيفية التي تحملها النباتات والحيوانات على ألا تؤثر عملية التنقية على الصفات الطبيعية للزيوت . ولا يعمل الزيت كمييد فقط ، بل يتعدى ذلك حيث يساهم بالعديد من الخواص الطبيعية ، مثل : تقليل الحذب السطحي ، وارتفاع درجة الذوبان ، وزيادة نفاذية المواد داخل جسم الحشرات . ويؤدي الحذب السطحي القليل إلى زيادة معدل البلل والانتشار ، مما يساعد على تجانس التغطية . ومن أهم مميزات الزيوت هي قدرتها على إذابة الشموع ، مما يساعد على تغطية سطح الأوراق والحشرات ، وزيادة مقدرة التخلل . وكلما زادت النقاوة ، زاد مجال الاستخدام كما سيأتى ذكره فيما بعد لمكافحة بيض الحشرات .

ويقسم البترول الحام حسب مصدره إلى نوعين ، أولهما : البرافين المحتوى على نسبة عالية من الأيدروجينات المكونة المشبعة ، ثانيهما : النافثين المحتوى على نسبة كبيرة من المركبات العطرية والكبريت . وتوقف أهمية الزيت كمييد حشري على مايتخونه من البارافينات المشبعة . وهناك العديد من المستحضرات الزيتية التجارية ، مثل : المستحلبات الزيتية المركزة ، والزيوت القابلة للمزج أو الاستحلاب ، والزيوت الطيارة ، والزيوت الثابتة ، والصابون ، الذي يعتبر من أقدم المواد المستعملة في مكافحة الحشرات ، وقد يكون الضرر الذي تسببه الزيوت للنباتات على صورة ضرر سريع acute ، والآخهر على صورة ضرر مزمن chronic .

١٢ - المداخلات والتدخلات

استخدمت أبخرة الفورمالدهيد والكبريت المشتعل ، في الماضي البعيد ، في عمليات التطهير قبل أن تكتشف أهميتها كمييدات فطرية ، أو حشرية . ويوجد الآن عدد كبير من المركبات التي تصلح كمدخلات ، حيث أضافت الكيمياء العضوية مركبات جديدة ذات سمية مرتفعة عن طريق إدخال

الكلورين أو البرومين ، وقواعد كبا ١٠ ، ١١ وغيرها . وقد أدت هذه الإضافات إلى تقليل التطاير مع الاحتفاظ بزيادة السمية . ثم تضافرت الجهود بعد ذلك بهدف الحصول على مبيدات حشرية متطايرة . ومن المعروف أن هناك علاقة مؤكدة بين الضغط البخارى ، والتطاير ، وأن كليهما يتأثر بالحرارة ، كما أن نقطة الغليان عامل مؤثر كذلك ، إلا أنه لا يوجد نظام موحد في التأثير على السلوك الخاص بالمبيدات ، مثل غاز برومور الميثايل وتبلغ نقطة غليانه ٥٦،٤ م° ، بينما يغلي النيكوتين عند ٢٤٧،٣ م° ، ولهما درجة فعالية وتطاير عال بالرغم من الفرق الشاسع بين نقطتي غليانهما . وتتوقف درجة تأثير المبيد على سميته الأساسية بدرجة تفوق كمية المبيد في الفراغ المعين ، كما يتأثر التدخين الفراغى بدرجة النفاذية ، والانتشار الجزئى ، وامتصاص الغاز في الجدران ، ومحتويات حيز التدخين ، والحرارة . ويجرى التدخين ، في الغالب ، على درجة حرارة تتراوح من ١٢ إلى ٣٨ م° . وقد تجرى العملية ، في حالات معينة ، على درجة حرارة منخفضة (٥ م°) ، أو عالية (٤٨ م°) . ويجب أن يؤخذ في الاعتبار أن الحشرات ذوات الدم البارد ، لا يمكن قيامها بالنشاط ، إذا وجدت في درجة حرارة أقل من ٥ م° ويجب كذلك عمل حساب التسرب والتيارات الهوائية عند انشاء صوامع ، أو أماكن التدخين . لذا .. تحدد التركيزات الخاصة بالمبيد على أساس الأماكن المغلقة ، والأماكن الأخرى التى بها احتمالات تسرب لضمان تحقيق الفاعلية ضد الحشرات .

ومن الثابت أن سمية أى مبيد تختلف باختلاف نوع الحشرة ، ويتحدد اختيار المبيد المناسب على أساس انطلاق التركيز المناسب على درجة حرارة المكان . وقد ترفع درجة الحرارة صناعياً ، في بعض الحالات ، لتساعد على تطاير المواد المبيدة في الحيز المغلق . ويتضح الفرق بين التدخين ، وعملية استخدام الأيروسولات ، إذ يجرى التدخين في حيز مغلق ، بينما يمكن إجراء الأيروسول في حيز شبه مغلق (مفتوح قليلاً) . وفي التدخين .. تستخدم الغازات التى تنتشر في جميع أجزاء الحيز المغلق وتصل للآفة حيثما وجدت ، متوقفة في توزيعها على صفات الغاز ، وحرارة وتهيئة المكان ، بينما يكون المبيد في الأيروسولات في صورة صلبة أو سائلة في عيوب مضغوطة . وعند تخفيف الضغط ينطلق الغاز ويظل معلقاً في مكان انطلاقه ، ولا بد للحشرة أن تطير وتسعى إليه حتى يحدث التأثير المطلوب . ومن أكثر عمليات التدخين شيوعاً مايجرى لأشجار الموالح لمكافحة الحشرات القشرية ، وغيرها من الآفات الضارة . ويعتبر غاز حامض الأيدروسيانيك الشديد السمية من الغازات الشائعة ، وهو يغلي على درجة حرارة ٢٦ م° ، ويعطى عند احتراقه لهباً أزرق ، ويذوب الحامض في الماء ، مما يسبب خطورة شديدة عند امتصاصه داخل الأنسجة النباتية . لذا .. يتطلب استخدامه العناية الشديدة عند التطبيق وإجراء التهوية بعد انتهاء العملية ، وقد تم إحلاله الآن بالزيوت البيضاء الأكثر أماناً .

ويمكن إجراء التدخين بغاز حامض الأيدروسيانيك قبل استخدام النيكوتين ، أو البيرثروم ، أو الروتينون مباشرة ، أو بعد ذلك بوقت كاف ، كما لا يجب استخدامه بعد كبريتات النحاس ، أو مزيج

بوردو ، أو كبريتات المنحيز ، أو الجير تفادياً لإحداث حروق في الأشجار المعاملة . ويجب كذلك عدم تعريض المواد الغذائية ، نظراً لانتشاره البطيء في التربة ، علاوة على ادمصاص جزء كبير منه على حبيبات التربة . كما يستخدم الغاز في تدخين الملابس والعبوات ، ويفضل أن يكون ذلك تحت التمرير لزيادة الفعالية وتحقيق الفاعلية . وفي الغالب يخلط السيانيد بغازات أخرى مخدرة ، مثل : الكلوروكربن وهو مدخن في حد ذاته ، والسيانوجين كلوريد . وهناك بعض الغازات المساعدة التي تخلط به لزيادة الفاعلية . مثل : البنزالدهيد ، والإيثيل ثيوسانات .

ولقد استخدم معظم المدخنات ، ولكن لكل منها مميزاته وعيوبه . وسنورد هنا الاسم فقط دون تفصيلات . ويمكن لأي متفرس أن يرجع إلى العديد من الكتب والمراجع للإلمام بالبيانات التي يحتاجها من هذه المواد : سيانيد البوتاسيوم - سيانيد الصوديوم - سيانيد الكالسيوم - ثاني كبريتيد الكربون (شائع جداً لتدخين الحبوب) .

ويجب أن تجري العملية على درجة حرارة لا تقل عن ١٥,٥°م ، ويفضل أن تكون ٢٠°م ، ويمكن سكه على سطح كومة الحبوب ، أو تشيع الزكائب والأجولة . ويستمر التعريض لمدة تتراوح من ١٢ إلى ٢٤ ساعة . ويفضل إجراء التدخين بهذا الغاز على الحبوب الجافة ولايفيد ذلك كثيراً في تدخين التربة . وقد يستخدم كذلك كمبيد حشائش .

زائئات البوتاسيوم (وهو عبارة عن ثاني كبريتيد الكربون مذاب في الماء ، ويستخدم في تدخين التربة ولم يتوسع نطاق استخدامه لتكلفته العالية) .

ثاني أكسيد الكبريت يستخدم على نطاق واسع لتبخير السفن ، لأنه عديم الاشتعال ، ويجب أن تصاحبه عملية تهوية حتى لا يتركز في القاع ، ويفيد في تدخين الفواكه أثناء التخزين .

برومور الميثايل وهو غاز ثقيل عديم الاشتعال ، ويكاد أن يكون تطايره ثابتاً تحت مختلف الظروف من الرطوبة ، والحرارة ، والضغط . وهو قليل الذوبان في الماء ، ويمكن استخدامه عن طريق الحقن لتدخين التربة .

إيثيلين داي كلوريد - إيثيلين أو كسيد - ترائي كلوروايثيلين - برويلين أو كسيد - إيثيلين داي بروميد - إيثيلين كلوروبروميد - رابع كلوريد الكربون - مخلوط DD - كلوروبركين وغيرها .

ويجب التنويه على مخاطر استخدام المدخنات دون اتخاذ الاحتياطات الضرورية لتفادي الاستنشاق ، والتسمم . كما يجب اختيار الغاز المناسب للمادة المناسبة في التوقيت المناسب ، وبالتركيز المناسب .

الفصل الثانى

المركبات ذات الأثر الطبيعى

أولاً : المواد الكيميائية الموجودة طبيعياً فى النباتات .

ثانياً : المبيدات الحشرية من أصل نباتى .

الفصل الثاني

المركبات ذات الأثر الطبيعي

أولاً : المواد الكيميائية الموجودة طبيعياً في النباتات

من أحدث الاتجاهات في مجال ميبدات الآفات هو محاولة إيجاد مصادر نباتية تحتوي على مواد كيميائية ذات تأثيرات ضارة على الآفات ، سواء بالقتل أم الطرد ، أم إيقاف التغذية ، أم التدخل مع العمليات الحيوية أو الفسيولوجية للآفات ، مما ينعكس على معدل التكاثر وعدد الأجيال . والأسباب التي حثمت المضي في هذا السبيل هي صعوبة تخليق مواد جديدة ، وصعوبة القيود الخاصة بالتسجيل ، علاوة على التكاليف الباهظة التي تتطلبها الدراسات التوكسيكولوجية ، بالإضافة إلى المشاكل الناجمة من جراء التوسع في استخدام المبيدات المختلفة ، خاصة مايتعلق بتلوث البيئة . وعلى الجانب الآخر يمثل الاعتماد على مادة نباتية تحدياً كبيراً نجب مواجهته ، حيث إن معظم هذه المركبات المستخرجة من النباتات تتحلل بسرعة في وجود الضوء والحرارة ، كما تتأثر إنتاجيتها ومحتواها من المادة الفعالة بالظروف البيئية السائدة وقت الزراعة والإصابة بالآفات الحشرية والفطرية وغيرها ، لذلك تنضج أهمية تخليق مواد مماثلة في التركيب والكفاءة ، ولكنها تتلافى العيوب السابقة كما حدث مع المركبات التابعة لمجموعة البيرثرينات المصنعة .

تعتبر المواد الطبيعية ذات النشاط البيولوجي على الحشرات أو النباتات أو الكائنات الدقيقة المرضية مصدرًا دائمًا ومتجددًا للمشتغلين في مجال الكيمياء الزراعية للحصول على مواد جديدة لمكافحة الآفات وزيادة إنتاجية المحاصيل . وتستخدم المركبات الطبيعية في المجال الزراعي إذا كانت تتميز بصفات بيولوجية وطبيعية مناسبة . وفي التطبيق الميداني يتطلب الأمر استخدام كميات كبيرة من هذه المواد ، إلا إذا كان المركب ناتجاً من تفاعلات ميكروبية ، ويمكن الحصول عليه بكميات كبيرة بطرق التخمر ذات الكفاءة العالية . ومن هذا المنطلق تعتبر المركبات الطبيعية فتحاً في مجال تخليق مركبات تماثلها في التركيب مع تحسين صفاتها البيولوجية والطبيعية والكيميائية بدرجة تفوق المركبات الأصلية . وتقسم المواد الطبيعية من حيث فعلها البيولوجي إلى عدة أقسام :

(أ) مواد تؤثر على أنواع أخرى Interspecies .

(ب) مواد تؤثر على أفراد أخرى من نفس نوعها الخاص Intraspecies .

(جـ) مواد تؤثر على نفس الكائن الذي يتبعها Strain level .

وفيق هذا التقسيم في حالة المواد الميكروبية ، ومثبطات النمو ، ومنظمات التكاثر . ويمكن سرد الاتجاهات الحديثة في مجال الحصول على هذا النوع من المواد بمعامل شركة « شل » في النقاط التالية :

(أ) أدت البحوث في مجال المضادات الحيوية للفطريات التي تصيب النباتات إلى الكشف عن أحماض البوليتيك *Poletic acids* من نبات الفاريثون السام .

(ب) أدت البحوث في مجال معرفة ميكانيكية الدفاع الطبيعي الموجود في نباتات العنب والأرز ، والتي تمنع غزو الفطريات المرضية لها إلى الكشف عن بعض الكيمياءات الفعالة ، مثل : *ViniFerins* في العنب ، والـ *Momilactones* في الأرز . وهي ذات صفات متميزة . وقد أمكن تخليقها بيولوجياً في المركب الأول ، وبعد تعريض الأرز لبعض المبيدات الفطرية في الثاني .

(ج) بعض الأحماض الأمينية ذات التركيبات الجديدة أظهرت نشاطاً بيولوجياً فعالاً ، ومثال ذلك : *A2a-Bicyclo (2,2,1) hexane amino acid*, *Cyclobutane amino acid* من البذور الخاصة ببعض الحشائش المقاومة للحشرات .

وستتاول فيما يلي بعض المواد الطبيعية ذات النشاط البيولوجي

Boletic acids

١ - أحماض البوليتيك

أجريت دراسات مكثفة - ولسنوات عديدة من خلال برنامج محدد - للحصول على مركبات ميكروبية جديدة « مضادات حيوية » لكي تستخدم لمكافحة الفطريات المرضية النباتية . وكانت طريقة الدراسة تقليدية ، حيث جمعت عينات من التربة من أماكن مختلفة من العالم ، وتم حصر أنواع البكتريا والفطريات الموجودة فيها ، والقادرة على إيقاف نمو الفطريات المرضية ، مثل : البيشوم ، والبوتراتيس ، والبيروكولاريا . ولقد نميت العزلات النشيطة في بيئة سائلة ، وتم اختبار الفعل المضاد لمستخلصات الراشح والميسيليوم خارجياً . وبعد ذلك اختبرت كفاءة المستخلصات النشطة ضد العديد من الأمراض الفطرية على النباتات . وعلاوة على عينات التربة تم اختبار مصادر بكتيرية أخرى بنفس الطريقة ، ومثال ذلك : السلالات المعملية من الـ *Basidiomycetes* . ولقد ثبت أن نبات الفاريثون السام ، وخشب اللاركس الصنوبري ينتجان مزرعة ذات نشاط عال مضاد لنمو الفطريات خارجياً . وأظهرت هذه المستخلصات نشاطاً مذهلاً داخل العديد من مسببات الأمراض النباتية ، كما في جدول (١-٢) .

ومع تقدم طرق الاستخلاص والفصل الكروماتوجرافي أمكن عزل المضادات الحيوية من نبات الفاريثون السام . ولقد وجد أنها على صورة سائل عديم البلور ، ويكون تركيزه في الراشح ٠.٢ - ٢.٠ جم/لتر . ولقد اتضح أن هذا المضاد الحيوي عبارة عن مخلوط من الحليكوبيديدات ، والتي أطلق عليها أحماض البوليتيك .

جدول (١-٢) : تأثير مستخلصات الميلين كلوريد نبات الفاريون السام على العديد من الفطريات المرضية التي تصيب بعض النباتات .

المحصول	المريض	المسبب المرضي	معدل الإصابة بالمرض %	
			غير المعامل	مكافحة
الشعير	البياض الدقيقى	<i>Erysiphe graminis</i>	٩٣	١٠٠
البطاطس	الندوة المتأخرة	<i>Phytophthora infestans</i>	١٠٠	١٠٠
الأرز	اللفحة الورقية	<i>Pyricularia oryzae</i>	٩٠	١٠٠
العنب	البياض الزغبي	<i>Plasmopara viticola</i>	١٠٤	٩٨
القمح	الصدأ البنى	<i>Puccinia recondita</i>	١٠٧	٩٣

ولقد وجد أن أحماض الألابوليتيك (البوليتيك بدون الحلات والمالونات على جزئى المانوز) ذات فعالية أكثر ٤ مرات من البوليتيك خارجياً ضد فطريات البيثيوم ، كما كان الشخصص والاختيارية واضحين بدرجة كبيرة مع الفطريات الأخرى . وللأسف الشديد فإن الفعل الشخصص لهذه الأحماض لم يكن كافياً ، وكانت العزلات الخاصة بالبوليتيك والألابوليتيك ضعيفة وغير صالحة للاستخدام (٥٠ جم/لتر-١) فى المستخلصات المزروعة ، وبرغم ذلك لم يتمكن الباحثون من التغلب على مشكلة نقص الكفاءة داخلياً .

Viniferins-phytoalexins

٢ - الفينيفرينز والفاهو اليكسينز من العنب

من المعروف أن العنب من أهم المحاصيل فى أوروبا ، وهو يقاسى من الإصابة البياض الزغبي المسبب عن الفطر بلازموبارا فيتيكولا ، ومن العفن الطرى المسبب عن الفطر بوتريتس سينيريا . ولقد درست - ولستوات عديدة - كيفية مجابهة نباتات العنب لخطر الإصابة بهذه الفطريات المرضية خلال أعوام ١٩٧٦ - ١٩٧٧ .. وتركزت الدراسات عن المواد المعروفة بالفيتواليكسينز التى تنتج فى أوراق العنب كنتيجة لاستجابة النباتات للعدوى وحدوث الضرر . ولقد أمكن عزل ثلاثة مركبات نفية من الأوراق المصابة ، أو التى عرضت للأشعة فوق البنفسجية ، وأطلقت عليها الأسماء : ألفا ، جاما ، دلتا فينفرين . ولقد تم تحديد التركيب الكيميائى للألفا والدلتا . ولم يكن فى الإمكان الكشف عن وجود هذه المواد ومشتقاتها فى الأوراق غير المصابة . ولقد كشفت الدراسات

أن الفينغرينات تنتج في الأوراق بعمليات أكسدة وبلعمة محدودة لمركب الريزفيراترول . كما ثبت أن هذه المواد متوسطة التأثير كمواد مضادة للفطريات في الاختبارات الخارجية .

٣ - الأحماض الأمينية الجديدة المستخرجة من البذور البقولية

لقد قامت شركة « شل » بالتعاون مع البروفيسور Bell بجامعة لندن الملكية بفحص عدد من الأحماض الأمينية المستخرجة من البذور البقولية . ولقد اتضح أن الأحماض الأمينية غير العادية ذات نشاط بيولوجي نتيجة لتدخلها مع مثلاث الأحماض الأمينية . وينتج النبات البقولى *Atelea herbert smithii* الذى ينمو في كوستاريكا بذورًا صغيرة صلبة على فترات من ٢ - ٣ سنوات ، وهذه البذور تهاجم بواسطة نوع من الخنافس *Aptea atelea* التى تتلف من ٥٠ - ٩٩٪ من بذور كل شجرة مصابة . وفي نفس الوقت لاتهاجم هذه البذور بواسطة ١٠٠ نوع على الأقل من المفترسات الموجودة في نفس الظروف البيئية . وعند تحليل الأحماض الأمينية الحرة وغير البروتينية في البذور ثبت وجود تركيزات عالية من حمض أميني حامضى وآخر متعادل ، وهى تختلف تمامًا عن أية أحماض أمينية معروفة ، ولم يتمكن من فصلها كروماتوجرافيًا .

ولقد وجد أن مشتق حامض الجلوتاميك أعطى تأثيرات متشابهة على الجراد بتركيزات تفوق من ١٠ - ١٠٠ مرة حامض الجلوتاميك ، ولكن الحامض الثانى لم يحدث تأثيرات مضادة للجلوتامات . واتضح عدم مقدرة مشتق البرولين على نمو البادرات النباتية ، بينما أدى مشتق الجلوتامات إلى تثبيط نمو الساق والجذر ، مما يحفز استمرار البحوث والدراسات في هذا المجال .

وهذا يتطلب البحث - وباستمرار - عن مصادر جديدة للمركبات الطبيعية ذات النشاط البيولوجي في الحشرات ، أو النباتات ، أو الفطريات وغيرها . ويتوقف تحقيق النجاح على مهارة وتضافر جهود الكيميائيين ، والبيولوجيين ، وعلماء الكيمياء الحيوية والميكروبيولوجيا . والمواد الطبيعية قد تختار مصادرها بأسلوب عشوائى ، أو بالاختيار المدروس نتيجة لتوافر معلومات محددة عن احتواء العائل المعين على مواد ذات نشاط بيولوجي ، أو نتيجة لملاحظات ميدانية مؤكدة ، ومن ثم تختبر جميع المصادر المتاحة على نطاق صغير ضد مختلف الآفات الحشرية ، وكذلك معرفة تأثيراتها على نمو النباتات والحشائش ، ودورها كمنظمات نمو .. وستناول في هذا المجال مصادر جديدة طبيعية :

٤ - الوضع الحالى للمضادات الحيوية الزراعية في اليابان

Agricultural Antibiotics

بدأت فكرة استخدام المضادات الحيوية كمواد واقية من الإصابة بالأمراض النباتية عام ١٩٥٣ - ١٩٥٤ ، وبعد اكتشاف مركب *Blasidicin/S* ونجاحه في مكافحة الفطريات المسببة للفسحة الأرز .

وانتهت البحوث بمجدية كبيرة نحو إيجاد مصادر أخرى تفيد في مكافحة أمراض أخرى . وفي خلال العشرين سنة الماضية تم الكشف عن مايقرب من ٢٠ مركباً ذات درجات عالية من التخصص أطلق عليها المضادات الحيوية الزراعية ، لأنها لا يقتصر استخدامها على مكافحة الآفات ، ولكن لبعضها علاقة بزيادة الإنتاج . وتحتل اليابان الصدارة في هذا المجال ، نظراً للزراعة المكثفة والضرر الرهيب الذى تحدثه الأمراض النباتية للأرز . ومن أشهر مركبات مكافحة لفحة الأرز Blastocidin ، والـ Kasugamycin . وهناك العديد من المضادات التى ثبت نجاحها ضد الفطريات المسببة لللفحة الساق *Rhizoctonia solani* فى الأرز ، مثل : معقد البوليكتسين polyxin ، والفاليدوميسين A ، والفومايسين B . ولقد تم الكشف عن مضاد حيوى اسمه الميديميسين Mildiomycin تنتجه الأكتينومييسيس *Streptosericilium remofaciens* ، وهو فعال في مكافحة الفطريات المسببة للياض الدقيقة ، كما أنه يسلك سلوكاً جهازياً .. وهناك مركب SF-1917 الذى تنتجه سلالة معينة من *Micromonospora* sp. وثبتت فعاليته الشديدة ضد لفحة الساق فى الأرز . ولقد اكتشف مركب Capsimycin لمكافحة ذبول الخيار المتسبب عن الفطر *Phytophthora capsici* . وبالنسبة لمرض التقرح الذى يصيب أشجار التفاح تم الكشف عن المضاد الحيوى *hygrolidin* الذى يمنع وينشط نمو الميكروب الفطرى *Valsa ceratosperma* بتركيز ٥ ميكروجرام/مليلتر .

وفي مجال مكافحة الحشائش تم الكشف عن أحد المضادات الحيوية التى تقتل الحشائش عن طريق تثبيط عملية تخليق الجلوتامات . ويتميز المركب بوجود رابطة ك - فو - ك ، ويطلق عليه الاسم Bialaphos .

وفي مجال مكافحة الكوكسيديا الخطير الذى يصيب الدجاج ويحد من نجاح مزارع التربية ، تم الكشف عن مضاد حيوى للوقاية من المسبب *Streptomyces albus* يطلق عليه الاسم Salinomycin .

والسؤال المطروح الآن يتمثل في مدى إمكانية استخدام المضادات الحيوية منفردة أو مخلوطة مع المبيدات التقليدية لمكافحة آفة أو مجموعة آفات على عائل معين . ومع نجاح بعض هذه المركبات على نطاق تجارى في مكافحة الآفات تجب معرفة العوامل المحددة لاستخدامها ، وماهى تفاعلاتها في البيئة ، وما هى الاعتبارات والقيود التى ينبأ أخذها في الاعتبار قبل التوصية باستخدامها ، خاصة السمية على الثدييات ومخلفاتها في المواد الغذائية ، ووسائل التخلص من البقايا في البيئة المائية والهوائية وغيرها . وبكفى للدلالة على سمية هذه المركبات القليلة ومدى أمان استخدامها ، بالمقارنة بالمبيدات أن الجرعة النصفية القاتلة لمركب Mildiomycin على إناث الفئران المعاملة بالحقن فى الوريد هى ٥٩٩ مللجم/كجم من وزن الجسم ، بينما كانت ٥٢٥ مللجم / كجم عند معاملة عن طريق الفم ، ولم تظهر أية أعراض جانبية ضارة على الفئران التى عذبت على غذاء معامل لمدة ٣٠ يوماً متتالية بجرعة مقدارها ٢٠٠ مللجم / كجم يومياً .

وفي هذا المقام تجدر الإشارة إلى ماوجده الباحث Kiyoshi Isono وآخرون في معمل المضادات

الحوية بمعهد البحوث التطبيقية بالكيمياء باليابان من اكتشاف مضادات حيوية تثبط تكوين وبناء جدر الخلايا الفطرية . ولقد تم تجهيز نوعين خلال عملية تخمر لنوع من الـ *Streptomyces sp.* ، وأطلق عليهما نيوبتين أ ، ب Neopeptins تركبيهما البنائي ك ٥٣ يد ٨١ ١١٥ ١٩١ ، ك ٥٤ يد ٨٣ ١١٥ ١٩١ على التوالي . ولقد ثبت تأثيرهما الفعال في مكافحة فطريات البياض الدقيقي الذى يصيب الخيار .. كما اتضح أنهما عبارة عن Peptolides تتكون من ثمانية أمحاض أمينية ، مثل : السيرين ، وحامض الإيسارتيك ، والفينيل ألانين ، وحامض الهيدروكسى جلوتاميك ، وحامض الإيسارتيك ، وحامض الميثايل جلوتاميك ، وحض آخر غير معروف ، كما تحتوى السلاسل الجانبية على أنواع معينة من الأمحاض الدهنية .

ويمكن الإشارة إلى أن المبيدات الفطرية Dichlone ، والـ Chloranil التى مازالت تستخدم في تغطية بذور النباتات ما هى إلا منتجات صناعية استنبطت من مواد طبيعية . وفى الوقت الحالى تعتبر الخضروات مصدرًا أساسيًا للمواد التى تصلح كمبيدات حشرية طبيعية . ولقد بدأت صناعة المبيدات التخليقية منذ (١٩٣٠) بمركبات الألكيل ثيوسانات « لثانات » ، وبعدها تطور الكشف واستمر بداية منذ اكتشاف مركب الـ د . د . ث عام ١٩٤٤ . وتعتبر مركبات النيكوتين والديرس والروتينون وغيرها من أشهر المركبات الطبيعية كمبيدات حشرية من حيث الخواص ، والفعالية ، والمستوى التجارى .

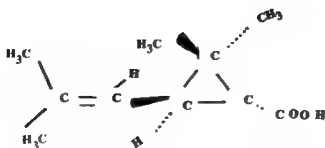
Botanical insecticides

ثانياً : المبيدات الحشرية من أصل نباتي

Pyrethrins

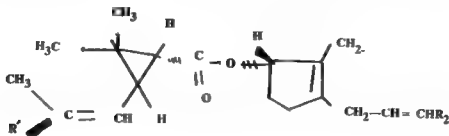
١ - البيرثرينات

تعتبر زهور البيرثرم الجافة للنوع *Chrysanthemum cinerariifolium* المصدر الرئيس لهذه المركبات الفعالة كمبيدات حشرية . ويعتقد أن الموطن الأصل هو الشرق الأوسط ، ثم دخلت أوروبا ، ثم اليابان وأفريقيا وجنوب أمريكا . ولاتوجد إحصائيات دقيقة عن إنتاج هذه المركبات . وفى عام ١٩٦٧ وصلت إلى ٢٠,٠٠٠ طن ، ويعتقد أنها تناقصت الآن . والمستحضر المستخدم في مكافحة الحشرات يوجد تحت اسم « بيرثرين » ، وهو قليل الضرر للثدييات والنباتات ، ولكنه شديد الفعالية ضد الحشرات ، كما أنه يمتاز بإحداثه للشلل السريع أو الصرع Knock-down ضد الحشرات الطائرة ، ولاستخدم هذه المواد فى الوقت الحالى تحت الظروف الحقلية ، نظراً لشدة حساسيتها للضوء وانيارها . وتصل نسبة المادة الفعالة فى الزهور إلى الحد الأقصى عند تمام الإزهار . ومن المعروف أن المواد الفعالة الموجودة طبيعياً فى الأزهار عبارة عن إسترات لحامض الكريزانتيم . والفعل الإبادى فى المستخلص يرجع لوجود ستة مركبات هى : البيرثرين ١ ، والبيرثرين ٢ ، والجاسمولين ١ ، والجاسمولين ٢ ، والسينيرين ١ ، والسينيرين ٢ ، ويكفى أن نوضح تركيب الشق الحامضى (شكل ١-٢) .



(+) transchryzanthemic acid

والهيكل الأساسي للإسترات يمكن توضيحه فيما يلي :



Pyrethrin (I): $R' = CH_3$ $R^2: CH = CH_2$

Pyrethrin (II): $R' = COCH_3$ $R^2: CH = CH_2$

Cinerin (I): $R' = CH_3O$ $R^2: CH_3$

Cinerin (II): $R' = COCH_3$ $R^2: CH_3$

شكل (٢ - ١) : التركيب الكيميائي للشق الكحلل للبيرثرينات الطبيعية

ويم استخلاص هذه المواد الفعالة من الزهور الجافة باستخدام المذيبات العضوية ، مثل : البتروليم إثير ، والهكسان ، أو الأيزوبروبيل إثير ، ثم يعاد الاستخلاص بمحلول قلوى مع النيتروميثان ، فنحصل على مخلوط من الإسترات السابقة . ولقد أدى نجاح هذه المستخلصات إلى محاولات عديدة في سبيل تخليق مركبات تمثلها في التركيب والصفات ، مع تلافي عيوب التحلل الضوئي وعدم الثبات ، ومن ثم تم الكشف عن العديد من البيرثرينات المصنعة التي تحتل الآن الدور الأساسي في مكافحة الآفات الزراعية ، والتي لها كذلك علاقة بصحة الإنسان كما سيأتى فيما بعد .

Rotenone and Rotenoids

٢ - الروتينون والروتينويدز

في الماضي البعيد كان سكان جزر مالاييا يستخدمون أحد نباتات العائلة البقولية المسمى tuba للحصول على الأسماك . وكان الجنس Derris أكثرها فعالية ضد السمك والحشرات . وتعتبر دول

شرق آسيا هي الموطن الأصلي لهذه النباتات . واستخدمت جذور الديريس كمبيدات حشرية . وفي عام ١٩١٢ تم فصل مركب كيميائي من نبات *Derris chinensis* (روتين roten) النامي في فرموزا ، وأطلق عليه الاسم روتينون Rotenone . ولقد وجد أنه ينصهر على درجة حرارة ١٦٣°م ، وتركيبه الكيميائي كيتوني ك ٣٣ يد ٢٢ أ ٦ ، وبعد ذلك تم الكشف عن أربعة مشتقات للروتينون من أنواع أخرى من النباتات البقولية أطلق عليها الروتينويدز Rotenoids . ولقد نجح Miyano عام ١٩٦١ في تخليق الروتينون معملياً ، وبعد ذلك نجح Fukami وآخرون في تخليق الديجيولين واللايتينون ، وبعد ذلك تم تخليق مركب منداسيرون . واليوم تجرى دراسات مكثفة على هذه المجموعة من المركبات ، نظراً لكفاءتها في تثبيط النظام الناقل للإلكترونات في الميتوكوندريا . وتشابه الروتينويدز مع الأيزوفلافينات الموجودة طبيعياً في النباتات ، ومن أمثلتها : مركب التوكسيكارول أيزوفلافون ، والنيوتينون ، والمنيتون ، والمندالون وغيرها . ويتميز الروتينون بفعله البطيء ضد الحشرات ، سواء عند المعاملة بالحلق ، أم باللامسة . ولقد وجدت علاقة بين التركيب الكيميائي للروتينويدز وفعلها البيولوجي على الحشرات ، وذلك نتيجة للاختلاف في تأثيرها التثبيطي على أكسدة الجلوتامات في عضلة الحشرة ، وكذلك تثبيط التوصيل الكهربى في الأحيال العصبية . ويكون التأثير السام على الثدييات قليلاً ، حيث إن الجرعة القاتلة النصفية تساوى ٣٠٠٠ مللجم / كجم في الأرانب . وكان يعتقد بضرورة وجود تركيب حلقى معين في الجزيء ، حتى يحدث التأثير السام ، ولكن صرف النظر عن هذه الفكرة حديثاً نتيجة لكفاءة مشتق الأستاتيل روتينون .

٣ - النيكوتين والالكالويدز الموجود في الدخان Nicotine and Alkaloides

استخدم مستخلص أوراق الدخان منذ عهد بعيد في مكافحة الآفات ، وكذلك وقاية البنور والتقاوى من الإصابة ، وكذلك استخدم بطريقة التدخين لما له من خواص متطايرة وتأثيرات طاردة للحشرات . وفي البداية جهزت تحضيرات مائية (١٠ - ١٠٪) ، وبعد ذلك على صورة سلفات نيكوتين ٤٠٪ . ولقد تم عزل النيكوتين من أكثر من ١٨ نوعاً من الدخان Nicotiana ، ومن بينها ال rustica ، وال tabacum . والأول يستخدم لاستخلاص النيكوتين منه (١٨٪) ، والثاني يستخدم في أغراض التدخين (٦٪) . وهذه المكونات وغيرها عبارة عن ألكالويدز ، ومن أهمها النورنيكوتين الذى يمثل ١٪ من محتويات الورقة . وهناك الأناباسين في شجرة الدخان N. glauca التى تنمو في الأرجنتين وأوروغواى ، ويوجد بنسبة ١ - ٢٪ في المتوسط . وتوجد كذلك ألكالويدز أقل أهمية وبكميات صغيرة ، مثل : الميوسمين ، والنيكوتينين ، والأناتابين وغيرها . والوضع الحالى لتجهيزات النيكوتين واستخداماتها في مكافحة الآفات يشير إلى نقص معدلات الإنتاج والاستهلاك لحد كبير ، نظراً لوجود المركبات الخلفقة والبديلة . ويقدر الإنتاج الحالى بأقل من مليون رطل سلفات النيكوتين . ويجهز النيكوتين في صورة مستحضرات جافة أو سائلة ، وهذا يستدعى تخمير النيكوتين نفسه من مستحضراته عند التطبيق حتى يحدث التأثير المطلوب ، لذلك تضاف

المنشطات ، مثل : الصابون ، وكازينات الكالسيوم التي لها تأثير فعال في تحرير النيكوتين ، وكذلك تحسين صفات الرش . وكلما زادت قلوية محلول الرش ، زادت فعاليته . ولقد أجريت محاولات كثيرة لتنشيط فعل النيكوتين بخلطه بمبيد آخر أو بمادة منشطة مثل الفثالونتريل . ولا يترك النيكوتين مخلفات على الأسطح المعاملة ، نظرًا لطاثيره الشديد . وإن وجدت بعض المخلفات تكون غير ضارة . ولا يسبب النيكوتين أية تأثيرات جانبية ضارة على النباتات المعاملة ، ولو أن بعض الدراسات قد أظهرت وجود تأثيرات ضارة على النمو والتزهير لبعض نباتات القبول . وقد حدث العكس مع نباتات أخرى ، وهذا يتوقف على نوع النبات والمستحضر ، ويحدث الموت في الحشرات بتتابع معروف خلال ساعة من التعرض للمبيد ، ويؤثر المركب على نشاط إنزيم الأستيل كولين إستيريز . والنيكوتين شديد السمية على الثدييات ، وهذا يتوقف على الجرعة ، فالذين يدخنون السجائر (١ - ٢ مللجم / سيجارة) يحدث لهم تنشيط في الجهاز العصبي المركزي دون أية أضرار ، بينما الجرعات العالية تسبب شللاً قاتلاً . والجرعة القاتلة النصفية على الفئران ٢٣,٥ مللجم / كجم ، وتختلف التوكسينويدز في تأثيرها على الكائنات المختلفة . ولا توجد ميزة تفضلها عن المبيدات المختلفة ، فهو شديد التكلفة ، وتداوله غير مستحب ، كما أنه شديد السمية للإنسان والحيوانات الراقية ، وهو غير متعدد الأغراض ، كما أن سلوك مخلفاته مازال محل جدل كبير ، وتحدث له أكسدة في الضوء مما يقلل من أثره الإبادة على الحشرات المستهدفة ، ولكنه لا يحدث تأثيرات جانبية ضارة على النباتات .

٤ - مركبات الأيزوبوتيل أميد غير المشبعة Unsaturated isobutylamides

تم عزل عدد من المبيدات الحشرية من نباتات العائلة المركبة واللفتية . ولقد وجد أن تركيبها عبارة عن أيزوبوتيل أميد غير مشبعة للأحماض الأليفاتية والمنتشرة ذات ذرات الكربون من ١٠ - ١٨ ، وتم تعريف بعضها ، وهي تتميز بصفتين رئيسيتين هما : التأثير القاتل ، والتأثير الصارع السريع على الحشرات الطائرة ، ولكنها غير ثابتة تحت الظروف البيئية ، لذلك تضافرت الجهود بهدف تخليق مركبات ثابتة فعالة ضد الحشرات القليلة الحرافة .

ومن أهم المواد في هذه المجموعة مركب pellitorine ، وأطلق عليه في البداية بيرثرين ، وهو موجود في جذور بعض النباتات الطبية *Anacyclus pyrethrum* في شمال أفريقيا ، خاصة الجزائر ، حيث يستخدم النبات في معالجة أمراض الأسنان وتنشيط إفراز اللعاب . والمركب عديم الطعم ، غير نشط ضوئيًا ، يذوب في معظم المذيبات العضوية ، ولا يذوب في الماء ، ويسبب حرق اللسان . ويحدث المركب هياجًا في الأغشية المخاطية للأنف والحلق في الإنسان الذي يقوم بإجراء التجارب المعملية والميدانية عليه . ونظرًا لعدم ثباته خارج المذيبات العضوية ، فإن مستقبل استخدامه كسبيد حشري محدود للغاية . ولقد أمكن التغلب على ذلك جزئيًا بتحضير مستحضرات في صورة محاليل أيدروكربونية ، كما أن التأثير المهيح على الأنف والحلق يقلل من استخدامه للرش خارج المنازل . وهناك مركبات أخرى من نفس المجموعة ، مثل : *Anacyclin* الذي يوجد في الجذور مع المركب

السابق pellitorine ، وكذلك مركب Spilanthal الذي يوجد في الأجزاء الهوائية لنبات *Spilanthes* *oleraceae* ، وكذلك مركب Affinin من جذور بعض النباتات البرية التي تنمو في المكسيك *Heliopsis longipes* بنسبة ٣,٣٪ ، ومركب الـ Scarbin من جذور نباتات *Heliopsis scabra* ، ومركب *Heliopsis angustifolia* في جذور *Echinaceae* ومركب *Echinacein* في جذور *Sansecoium* الموجود في ثمار وقلف أشجار *Zanthoxylum piperitum* المعروفة باسم *anshura* و *sansho* في اليابان ، ومركب *Herculin* في قلف أشجار *Zanthoxylum clava-herculis* ، وهو شديد السمية على الذباب . وتحتوي هذه الأشجار كذلك على المركب *Neoherculin* .

٥ - المبيدات الحشرية الأقل أهمية ، والمستخرجة من النباتات

(أ) مركبات الكوايين والنيكوامين Quassin and Neoquassin

توجد هذه المركبات في مستخلصات الخشب والقلف الخاص بأشجار *Quassia amara* ، وتتراوح نسبتها أقل من ٠,٠٢٪ ومستحضراتها المائية بتركيزات من ١,٥ - ٣٠٪ . ولقد ثبتت كفاءة هذه المركبات ضد ذبابة الرمل ١٣٨ مللجم / كجم عن طريق الحقن ، بينما كانت ٥٤٦ مللجم / كجم عن طريق الفم .

(ب) مركبات مستخرجة من نباتات الساباديللا والهلبور Sabadiella and Hellebore

مستخلصات ريزومات الهلبور وبذور الساباديللا تحتوي على مركبات ستيرويدية ذات تأثير فعال ضد بعض الحشرات ، وتستخدم على صورة مساحيق ، ولكنها تفقد فعاليتها بسرعة عند التعرض للضوء والهواء . والألكالويدز الفعالة عبارة عن استحداث للألكاليل أمين المتعددة ، ويوجد منها خمسة مشتقات في الساباديللا ، وخمسة عشر مركباً في مستخلصات الهلبور . ويطلق عليها الاسم *Veratrum alkaloides* . ولقد أثبتت بعض المركبات كفاءة ضد بعض الحشرات عن طريق اللمس وكسوموم معدية ، وكان التأثير كبيراً ضد الحشرات النصفية الأنجحة . وتعتبر مركبات *Veratridine* أكثر فعالية ضد الذباب المنزلي من الـ *Cevadin* . وبالنسبة لحشرة البق التي تصيب حشيشة اللبن ثبتت شدة فعالية الشيفادين بدرجة أكبر من الفيدلتردين . وبدراسة التأثيرات التوكسيكولوجية السامة ضد الثدييات اتضح أنها شديدة السمية ، وللأسف الشديد أن مستخلصات هذه النباتات استخدمت لفترة طويلة كأدوية . ولقد تراوحت الجرعات النصفية القاتلة عن طريق الفم ضد الفئران من ٥ إلى ١٢,٥ مللجم / كجم . ولقد امتدت سمية هذه الألكالويدز للأحماك والضفادع والحشرات . ومن الإسترات المشهورة : *germine* ، و *protoxine* ، وهي مضادات للتوتر العصبي .

(ج) مركبات مستخرجة من نباتات الريانيا Ryania

جهزت مستحضرات جافة من الجذور والأوراق والسيقان الخاصة بنباتات *Ryania speciosa* ،

ومتوسط الألكالويدز الفعالة ٠.٠٢ ٪ ، والمسممة ريانودين Ryanodine ، وله أربعة مشتقات تختلف في خواصها الطبيعية والكيميائية والبيولوجية .. والريانودين يتهدرج - وبسرعة - ويتحول إلى مشتق ثابت ، وهو anhydroryanodine .

وتؤثر الريانينات على الحشرات بالملامسة ، وكسم معدي ، وتأثيراتها بطيئة ، وتحدث نقصاً ملحوظاً على الكفاءة التناسلية للحشرات ، وكذلك تقل حركتها وتموت من الشلل ، ويرتفع معدل استهلاك الأوكسجين . ولقد استخدمت أساساً ضد الثاقبات في الذرة . ونظراً للتكلفة المرتفعة لتجهيزها ، وكذلك عدم ثباتها قبل استخدامها ، إن لم يكن قد أوقف تماماً . وتمتاز هذه المركبات بسميتها النسبية المعقولة ضد الثدييات . إذا أخذت عن طريق الفم ، فالجرعة النصفية القاتلة على الأرانب تساوي ٦٥٠ مللجم / كجم من وزن الجسم ، وأعلى من ذلك بكثير في حالة الفئران .

ومن أحدث الدراسات في هذا المجال تلك التي أجريت بكلية الزراعة - جامعة المنوفية - عام ١٩٨٥ ، حيث تم استخلاص ثمانية نباتات تقع تحت مجموعة من العائلات المختلفة ، والتي تمتاز بمقدرة عالية على تكوين بعض المركبات الفعالة ، وهي تمثل المحاصيل الحقلية (الطماطم ، والقلقاس ، والإسفاناخ والحشائش الحولية (عنب الديب ، الكبر ، اللبنة) ، بالإضافة إلى بعض الحشائش المعمرة التي تنمو بصورة برية في صحراء مصر الغربية (شيع الجبل ، شبت الجبل) .

كما سبق .. يتضح مدى خصوصية ميدان البحث عن مبيدات من أصول نباتية . وتشير المراجع الخاصة بالدراسات السابقة عن وجود آلاف من النباتات التي تتبع العديد من العائلات النباتية ، تحتوي على مواد ذات نشاط بيولوجي على العديد من الكائنات الحية (حشرات - نباتات - ميكروبات .. وغيرها) ، ولكن تتفاوت سميتها على الثدييات تفوقاً كبيراً ، ومن أكثر عيوبها عدم الثبات الكيميائي تحت الظروف البيئية المختلفة . وعلى الرغم من ذلك .. يجب توجيه الجهود للكشف عن هذه المصادر النباتية ، ومحاولة استخراج المواد السامة الموجودة فيها ، ومحاكاتها ، وتخليقها ، وإنتاجها على نطاق تجاري تبعاً للقواعد الدولية المتعارف عليها في هذا المجال . وهذه المواد قد تفيد في الاستخدام المباشر كسموم ، أو كمنشطات للسموم التقليدية ، أو كإغاثات للتغذية ، أو جاذبات جنسية ، أو هومونات وغير ذلك بما يفيد في مكافحة الآفات الزراعية ، والتي لها كذلك علاقة بصحة الإنسان .

الفصل الثالث

مركبات الكلور العضوية

أولاً : ال (د. د. ت) ومشتقاته .

ثانياً : سادس كلوريد البنزين ، والليندين .

ثالثاً : المركبات الحلقية الكلورينية (السكلوداين) .

الفصل الثالث

مركبات الكلور العضوية

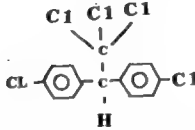
أولاً : الـ (د. د. ت) ومشتقاته

تعتبر مركبات هذه المجموعة من أوائل الكيمائيات التي فتحت مجالاً جديداً في مكافحة الآفات ، فقد استخدمت على نطاق واسع ضد العديد من الآفات الضارة من مختلف الرتب والعائلات . ولقد سجل إنتاج هذه المواد ، وحجم مبيعاتها واستهلاكها رقمًا قياسيًا ، ويعتقد المؤلفون أن ذلك لن يتحقق لأية مجموعة أخرى . وذلك نتيجة لخلو الساحة من أية مركبات مصنعة ، كما أن الآفات كانت شديدة الحساسية لعدم سابق تعرضها لأية كيمائيات . ونظرًا لأهمية الدور الذي لعبته مبيدات هذه المجموعة ... تؤكد الدور الاستراتيجي لصناعة المبيدات من ذلك الوقت حتى الآن . وتشمل المجموعة الـ (د. د. ت) ومشتقاته ، وسادس كلوريد البنزين ، والترينينات الكلورة . والمركبات الحلقية ذات الروابط الداخلية .

وبالصدفة البحتة تمكن زيدلر Zeidler الألماني عام ١٨٧٤ من تحضير مركب الـ (د. د. ت) ، وإليه يرجع الفضل في اكتشاف وتحضير مركبات أخرى ذات فعالية بيولوجية . قام هذا الباحث بعد ذلك بتسجيل خواص المركب الطبيعية والكيميائية ، دون أن يعلم شيئاً عن أهمية اكتشافه في مجال مكافحة الآفات . وفي معامل شركة جيبي السويسرية حالف الباحث مولر Muller عام ١٩٣٩ الحظ في الكشف عن فاعلية الـ (د. د. ت) على الحشرات ، وأنشئ أول مصنع لتحضير هذا المركب في الولايات المتحدة الأمريكية عام ١٩٤٣ بعد ثبوت فعاليته ضد العديد من الآفات . وظل الـ (د. د. ت) حكرًا على الحلفاء حتى انتهاء الحرب العالمية الثانية ، حيث دخل على نطاق واسع في الاستخدامات المدنية ، خاصة في مكافحة الآفات التي لها علاقة بالصحة العامة ، مثل : الذباب ، والبعوض ، والقمل . وذلك لقلة الضرر الناجم عنه إذا ما اتخذت الاحتياطات اللازمة عند التطبيق من جهة ، وقلة المصادر الطبيعية المحتوية على مواد سامة ضد الحشرات ، مثل : البيرثروم ، والروتينون من جهة أخرى .

ونظرًا للاستخدام المكثف لـ (د. د. ت) ، وللمركبات التابعة لنفس المجموعة تمكنت

الحشرات المختلفة من تطوير نفسها ، وإنتاج سلالات مقاومة لها ، بل وظهرت مقاومة مشتركة بين المبيدات الكلورينية ، وغيرها من مبيدات المجموعات الأخرى ، مثل : البيرثرينات المخلقة والطبيعية .



ولم تزل الطريقة المثل لتحضير الـ (د.د.ت) هي نفسها الطريقة التي وضعها زيدلر من تفاعل الكلورال (١٤٧ جزءاً) مع الكلوربنزين (٢٢٥ جزءاً) ، في وجود حامض الكبريتيك المركز (١٠٠ جزء) . وهناك طرق أخرى كثيرة تستهدف تقليل كميات حامض الكبريتيك في طريقة زيدلر . ويختلف تركيب الـ (د.د.ت) الخام تبعاً لعملية ، وخطوات التفاعل ، ويعتبر مشابه الباربا - الباربا المركب الفعال والمسؤول عن الإبادة ضد الحشرات ، والذي يمثل ٧٠٪ من ناتج التحضير . كما وحد بعض الباحثين ١٣ مركباً آخر ، بعضها يعتبر كشوائب ، وبعضها ذو تأثير إبادة ، ولكن بدرجة تقل كثيراً عن الـ (د.د.ت) . وللمركب التجاري مدى انصهار ٨٩°م ، ويحتوي على ٤٨ - ٥١٪ كلورين عضوي ، وتبلغ درجة حموضته من ٥ إلى ٨ . ويحتوي الـ (د.د.ت) النقي على ٩٩٪ من مشابه الباربا - باربا ، وتبلغ درجة انصهاره ١٠٧°م . وتحدث المواد التالية انبهاراً للـ (د.د.ت) بدرجات متفاوتة :

(أ) مواد تحدث انبهاراً شديداً للـ (د.د.ت) مثل : كلوريد الألومنيوم ، والكروميوم ، وبرادة الحديد والكافولين ، والنيكوتين ، والصلب غير القابل للصدأ ، والحجر الجيري .

(ب) مواد تحدث انبهاراً بسيطاً للـ (د.د.ت) مثل : البنزوت ، ومزيج بوردو ، وكلوريد النحاس ، والبروفيليت ، والكبريت ، والتلك ، وثيوكربامات الحديد ثنائي الميثيل .

(ج) مواد لا تحدث انبهاراً للـ (د.د.ت) مثل : الألومينا ، وكبريتات الأمونيوم ، والبيرثروم ، والروتينون ، وكلوريد الصوديوم ، ونترات الأمونيوم ، وغيرها .

ومن أهم صور الـ (د.د.ت) المستخدمة : اغتاليل ، والمعلقات ، وسوائل الرش ، ومساحيق التعفير ، والأيروسولات ، والدهانات . كما جهزت غالبية الغالبات مع المواد الأخرى ، ومن أهمها :

١ - محاليل في المذيبات العضوية للاستخدام المباشر .

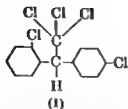
٢ - محاليل مركزة في المذيبات العضوية مضافة إليها مواد مستحلبة ، حتى يمكن مزج

- ال (د. د. د. ت) مع الماء ليستخدم في صورة مستحلبات .
- ٣ - مخاليط مع المساحيق الجافة بالإضافة إلى المواد المبللة حتى يمكن التطبيق في صورة معلقات مائية .
- ٤ - مخاليط مع المساحيق الجافة لتستخدم كمساحيق تغفير .
- ٥ - مخاليط أو محاليل مع غازات حاملة خاملة تحت ضغط في الأيروسولات .
- ٦ - مخاليط أو محاليل في الدهانات ومواد التلميع .
- ٧ - مخاليط أو محاليل لتثبيح الورق والأقمشة وغيرها .

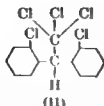
ويؤثر ال (د. د. د. ت) والمبيدات الكلورينية الأخرى على الحشرات كسموم معدية ، وكذلك بالملازمة . وتعتبر أساساً سموماً عصبية ، ويعد الرسغ بما عليه من أعضاء الحس من أكثر المواضع تأثراً بال (د. د. د. ت) ؛ لذا يحدث الشلل في البداية في الأرجل ، ثم ينتقل إلى بقية أجزاء الجهاز العصبي المركزي ، وهو شديد الخطورة على الطفيليات والمفترسات النافعة . ومن المؤسف أن هناك العديد من سلالات الحشرات المقاومة لفعل المركب من جراء الاستخدام المكثف غير الواعي . ولقد حدثت زيادة وبائية في الآفات غير الاقتصادية بعد استخدام ال (د. د. د. ت) في مصر ، مثل : العنكبوت الأحمر ، والتمن . ويعتبر إفراز ال (د. د. د. ت) ، أو نواتج تمثيله في لبن الماشية والأبقار التي تتغذى على نباتات ملوثة من أخطر الأمور . ولاتأثر النباتات إذا استخدم ال (د. د. د. ت) بالتركيزات الموصى بها . وتعد القرعيات كذلك في غاية الحساسية لهذا المركب .

وال (د. د. د. ت) متوسط السمية على الإنسان والحيوان ، فالجرعة النصفية القاتلة عن طريق الفم تبلغ حوال ٢٥٠ ملليجرام/كجم ، وهو شديد الضرر على الأسماك ، ويقيد في مكافحة يرقات البعوض ، ولم يزل يستخدم لهذا الغرض في السودان ، ودول الخليج العربي ، وغيرها من الدول الأفريقية . ولا يضر ال (د. د. د. ت) الكائنات الدقيقة التي تسكن التربة ، خاصة تلك التي تقوم بتثبيت النيتروجين ، إلا أن المادة تتراكم في التربة . وهناك سجلات تشير إلى وجود ال (د. د. د. ت) في التربة منذ أكثر من ٥٠ عاماً حتى الآن ، لأنها بطيئة التحلل .

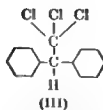
وسنكتفي في هذا المجال بذكر أهم مشتقات ال (د. د. د. ت) بالاسم والتركيب الكيميائي ، حيث يمكن لأي قارئ يرغب معرفة التفاصيل الرجوع للعديد من المراجع ، والكتب العربية ، والأجنبية في هذا المجال ، وخاصة مركبات : الميثوكسي كلور - IIX - ، ديالان ، الكلوروبنزيلات ، أوفونران ، أراميت ، كلورادو - ٩ ، DFDT وغيرها كما يتضح من التركيبات التالية شكل (١-٣) .



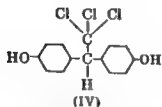
1,1,1-Trichloro-2-(*o*-chlorophenyl)-2-(*p*-chlorophenyl) ethane (*o,p'*-DDT)



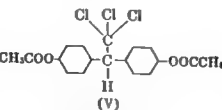
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(*o*-chlorophenyl) ethane (*o,o'*-DDT)



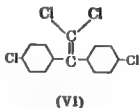
1,1,1-Trichloro-2,2-diphenyl ethane



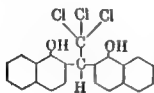
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(hydroxyphenyl) ethane



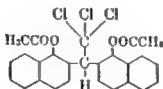
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(acetoxyphe-nyl) ethane



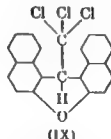
1,1-Dichloro-2,2-bis(*p*-chlorophenyl) ethylene



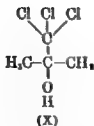
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(1-hydroxynaphthyl) ethane



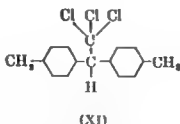
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(*t*-acetoxynaphthyl) ethane



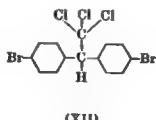
1,1,1-Trichloro-2,2-andihydro-bis-(2-hydroxynaphthyl) ethane



(1,1,1-Trichloro-2-methyl-2-propanol)

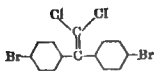


1,1,1-Trichloro-2,2-di-*p*-tolyl ethane



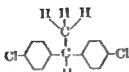
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(*p*-bromophenyl) ethane

شكل (٣ - ١) : التركيب الكيميائي والبنائي لمشتقات الـ د . د . ت :



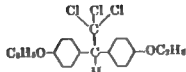
(XIII)

1,1-Dichloro-2,2-bis(*p*-bromophenyl) ethylene



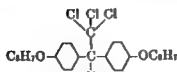
(XIV)

1,1-Bis(*p*-chlorophenyl) ethane



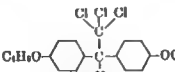
(XV)

1,1,1-Trichloro-2,2-di-*p*-methoxyphenyl ethane



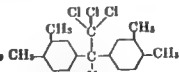
(XVI)

1,1,1-Trichloro-2,2-bis[*p*-(*n*-propoxyphenyl)] ethane



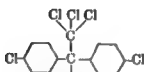
(XVII)

1,1,1-Trichloro-2,2-bis[*p*-(*n*-butoxyphenyl)] ethane



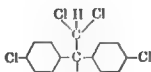
(XVIII)

1,1,1-Trichloro-2,2-di-3,4-xylyl ethane



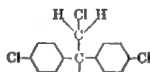
(XIX)

1,1,1,2-Tetrachloro-2,2-bis(*p*-chlorophenyl) ethane



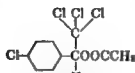
(XX)

1,1,2-Trichloro-2,2-bis(*p*-chlorophenyl) ethane



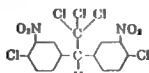
(XXI)

1-Chloro-2,2-bis(*p*-chlorophenyl) ethane



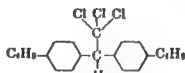
(XXII)

1-(*p*-Chlorophenyl)-2,2,2-trichloro-ethyl ester of acetic acid



(XXIII)

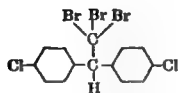
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(1-chloro-3-nitrophenyl) ethane



(XXIV)

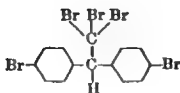
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(*p*-*tert*-butylphenyl) ethane

شکل (٣) ب



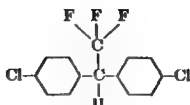
(XXV)

1,1,1-Tribromo-2,2-bis(*p*-chlorophenyl) ethane



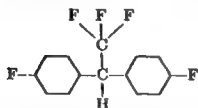
(XXVI)

1,1,1-Tribromo-2,2-bis(*p*-bromophenyl) ethane



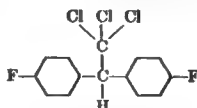
(XXVII)

1,1,1-Trifluoro-2,2-bis(*p*-chlorophenyl) ethane



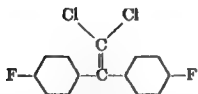
(XXVIII)

1,1,1-Trifluoro-2,2-bis(*p*-fluorophenyl) ethane



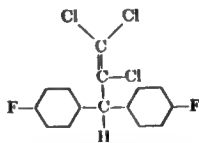
(XXIX)

1,1,1-Trichloro-2,2-bis(*p*-fluorophenyl) ethane



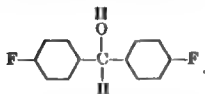
(XXX)

1,1-Dichloro-2,2-bis(*p*-fluorophenyl) ethylene



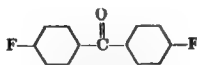
(XXXI)

2,1,1-Trichloro-3,3-bis(*p*-fluorophenyl) propene



(XXXII)

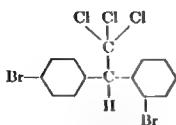
4,4'-Difluorobenzhydrol



(XXXIII)

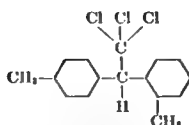
4,4'-Difluorobenzophenone

شکل (۱ - ۳) جمع .



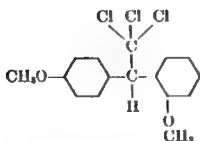
(XXXIV)

1,1,1-Trichloro-2-o-bromophenyl-2-p-bromophenyl ethane



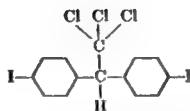
(XXXV)

1,1,1-Trichloro-2-o-tolyl-2-p-tolyl ethane



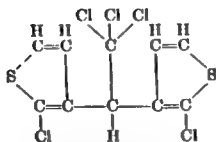
(XXXVI)

1,1,1-Trichloro-2-o-anisyl-2-p-anisyl ethane



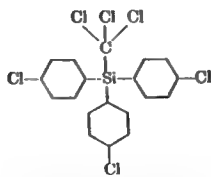
(XXXVII)

1,1,1-Trichloro-2,2-bis-(p-iodophenyl) ethane



(XXXVIII)

1,1,1-Trichloro-2,2-bis-(chlorothieryl) ethane



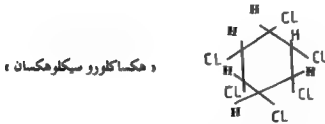
(XXXIX)

(Trichloromethyl)-tris-(p-chlorophenyl) silane

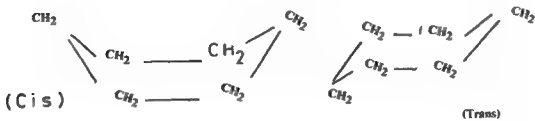
شکل (۱ - ۳) تبع

ثانياً : سادس كلوريد البنزين ، والليندين

عرف سادس كلوريد البنزين كذلك كمركب كيميائى لسنوات عديدة قبل أن تكتشف خواصه لإيادية ضد الحشرات . ولقد خلق المركب فى البداية عام ١٨٢٥ بواسطة Michael Faraday ، عرفت صفاته وتركيبه الكيميائى عام ١٨٣٦ ، كما عرفت ٤ مشابهاً له . وعند بحث أسباب تضارب الفاعلية تم فصل هذه المشابهاً ، واختبار كفاءتها البيولوجية ، حيث ثبتت شدة فعالية المشابه « جاما » وهى تسمية خاطئة من وجهة نظر علم الكيمياء ، ويطلق عليه HCH ، أو الجاماكسان . ولقد أنتج من هذا المركب ١١ مليون رطلاً عام ١٩٥١ ، ويحضر المركب من كلورة البنزين فى وجود الضوء .



ويوجد مركب هكساكلوروسيكلوهكسان فى ١٦ مشابهاً فراغياً . ويوجد الميكلوهكسان فى صورتين ، هما : السيس ، والترانس .



ويتضح من هذه الأشكال أن ثلاث ذرات كربون توجد فى مستوى واحد ، بينما توجد الذرات الثلاثة الأخرى فى مستوى آخر . وترتبط كل ذرة كربون بذرة أيدروجين ، وذرة كلور ، لذا يمكن ترتيبها فى ١٦ مشابهاً ، وتقع ذرات الكلور فى مستوى أعلى ذرة الكربون ، بينما يقع الأيدروجين تحتها . وتختلف المشابهاً فى مدى قابليتها للذوبان فى المذيبات العضوية . ويقاوم المركب فعل

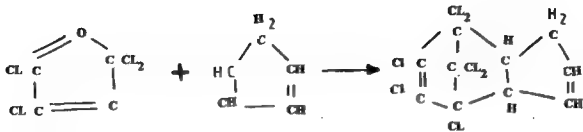
الحرارة ، والأكسدة ، والضوء ، إلا أنه يتحلل في وجود المواد القلوية ، لذا يفقد فاعليته على الحشرات ، وهو أكثر تطايرًا من الـ (د.د.ت) ، ولكنه أقل ثباتًا منه . ولا تعتبر خلفاته على النباتات شديدة السمية . وقد أوقف ، أو تمحدد استخدام هذا المركب بعد أن كشفت دراسات السمية على المدى الطويل عن دور المركب في إحداث السرطانات ، وهكذا الحال مع الـ (د.د.ت) . وتمثل التوصية الوحيدة بـ سادس كلوريد البنزين ، في مصر ، في مكافحة القمل الأبيض تحت الأرض .

أما مركب اللندين مأخوذ من اسم مكتشف مشابه الجاما سادس كلوريد البنزين الباحث Van der Linden ، والذي تمكن من تحضير مستحضر يحتوي على ٩٩٪ من مشابه الجاما ونظرًا لهذه النقاوة العالية ، وخلوه من الرائحة استخدم على نطاق واسع . ويحضر المركب بالبلورة من المذيبات المتخصصة ، كما يجهز على صورة مساحيق قابلة للبلل ، وعاليل مائية ، وأيروسولات ، ومركبات قابلة للاستحلاب . ونظرًا للتكلفة العالية يستخدم اللندين على نطاق واسع في محاليل رش لمكافحة الآفات المنزلية ، ومعاملة التقاوى إن اللندين مركب متطاير بدرجة محسوسة على درجة حرارة أعلى من حرارة الغرفة ، مما يؤدي إلى استخدام المبخرات الكهربائية لمكافحة البعوض والذباب ، ولكن سرعان ما تكونت سلالات مقاومة من هذه الحشرات لفعل اللندين . وقد يرش على الأسطح الساخنة ، أو يخلط بمواد قابلة للاشتعال ، ثم يحرق فيتسامى اللندين وتقتل أبحرته الحشرات الطائرة . كذلك جهزت شموع الجامكسان لتظهر المخازن ، وأماكن وجود بق الفراش ، والبراغيث .

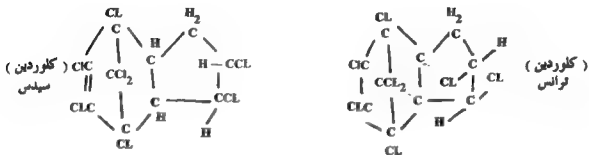
ويؤثر اللندين كسم معد ، وملامس ، ويؤثر كذلك على الحالة الغازية وهو مأمون الاستعمال ، وسميته قليلة تساوى ١٠٠٠ ملليجرام/كيلوجرام من وزن الجسم ، إذا أخذ عن طريق الفم في الفئران ؛ لذا يستخدم في مكافحة القراد والقمل على صور مغاطس للحيوانات ، ويكافح به الجراد رشًا أو تعفيرًا على صورة طعم سام . ويستخدم كذلك لمكافحة الحفار . ومن أشهر المستحضرات المستخدمة في مصر لمكافحة دودة ورق القطن ، مسحوق الكوتن دست بمعدل ٨ - ١٢ كجم/فدان ، وهو مخلوط من الـ (د.د.ت) ، وسادس كلوريد البنزين (٣٪ مشابه جاما) ، الكبريت ، بوفرة تلك . ولقد توقف استخدام هذا المخلوط لوجود بدائل حديثة أكثر كفاءة ، وأمنًا في الوقت الحاضر . كما استخدم مستحضر الـ (د.د.ت) / لندين ٩/٣٠ لمكافحة دودة القطن ، وديدان اللوز .

ثالثاً : المركبات الحلقية الكلورينية « السيكلو داين »

يعتبر الكلوردين من أوائل مركبات هذه المجموعة ، والذي تم تجهيزه في البداية بواسطة Hyman ، ولكن أعلن عنه العالم Kearns وزملاؤه عام ١٩٤٥ ، ثم عرفت خواصه الإبادية ضد الحشرات فيما بعد ، ومرت خطوات التخليق بتفاعل الهكساكلوروسيكلوبنتادين مع السيكلوبنتادين بتفاعل أطلق عليه Diels-Alder كما يلي :



ويذاب المركب الناتج في رابع كلوريد الكربون ، ثم يعامل بغاز الكلور حيث تنكسر الحلقة الخماسية ، ثم يدخل الكلور ، ونحصل على الكلوردين :

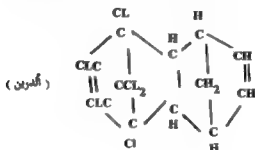


وهناك مثابيات Endo و Exo ، لم يتمكن الباحث مارش من عزلها . وبالطبع - فإن إحدى المشابيات شديدة السمية عن الأخرى ، فالجرعة النصفية القاتلة LD₅₀ لبقعة حشيشة اللبن ٤٧ ، ٤٥٩ على التوالي . ولقد أمكن تجهيز الكلوردين على صورة مركبات قابلة للاستحلاب ، ومحايل ومساحيق قابلة للبلل ، ومساحيق تغير . وتحلل الكلوردين بفعل المواد القلوية . لذا .. يجب تجنب خلطه بالكبريت الجوى ، ومزيج بورو ، وزرنيخات الكالسيوم . ولايسبب الكلوردين أية أضرار على النباتات ، إذا استخدم بالتركيزات الموصى بها ، وتماثل سميته على الحيوانات ال (د.د.ت) . وتساوى الجرعة النصفية القاتلة على الفئران ٢٢٥ إلى ٢٥٠ ملليجرام / كجم ، من وزن الجسم . ويسبب الكلوردين على المدى الطويل ضرراً كبيراً على الكبد ؛ لذا لاينصح باستعماله على المواد الغذائية ، والمحاصيل الخضراء . ولقد أوقف استخدام هذا المركب في مصر بعد ثبوت التأثيرات السامة الرهيبة كالسرطانات وغيرها .

وهناك مركب آخر يوجد في الكلوردين التجارى عند التحضير ، وهو الميتاكلور . ولقد أمكن فصله وتنقيته من الكلوردين الخام ، ويتميز هذا المركب بمقاومته للتحلل القلوى ؛ لذا يمكن خلطه

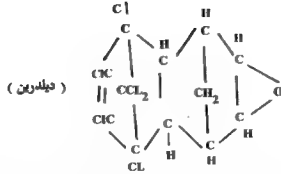
مع العديد من مبيدات الآفات . وتعتبر سميته على الثدييات أكثر من الكلوردين (ج ق ٥٠ = ٩٠ مللجم/كجم عن طريق الفم) . وهناك العديد من المركبات التي أمكن فصلها من هذه التفاعلات من أهمها الهكساكلور ، والذي لا يتحلل بالقلويات ، وتكون فاعليته على الحشرات أقل من الكلوردين ، وكذلك مركب نوناكلور (تراهي كلور ٢٣٧) الذي يتحلل بالقلويات ، علاوة على العديد من المشابهات .

وفي عام ١٩٤٨ أمكن تحضير مركب جديد هو الألدرين ، ويختصر HHDN وهو أحد مشتقات النفثالين .



والمشابه الفعال للألدرين هو خليط (endo-exo) ، وهذا المركب ثابت كيميائياً ، لا يتحلل بالقلويات ولا بالأحماض ، ولكنه يتفاعل مع الهالوجينات وغيرها من المواد الأخرى . وتعتبر الأكسدة من أهم التفاعلات ، حيث تنتج مشتقات الإيبوكسي ، ويعد مركب الديلدرين من أكثرها فعالية . ولقد ثبت الفعل الإبادة الفوري القوي للألدرين . وعلى النقيض .. لا يتبق له أثر طويل ، حيث يستمر مفعوله لمدة ثلاثة أسابيع . وفي نهاية ١٩٥٠ تم عزل مشابه للألدرين أطلق عليه الأيزودرين ، والذي يتبع تركيبات (endo-endo) . ولم يجد فرصة في التطبيق الميداني نظراً لارتفاع سميته على الثدييات (ج ق ٥٠ على الفئران ١٢ - ١٧ مللجم/كجم) .

ويختصر مركب الديلدرين برمز (HEOD) ، وهو ناتج من أكسدة الألدرين كما سبق القول . وهو مركب ثابت بالرغم من وجود رابطة الإيبوكسي المقاومة للتحلل في وجود الأحماض والقلويات . وهو مركب شديد السمية للعديد من الحشرات ، ويعمل كسم معد وملامس في نفس الوقت ، متفوقاً في ذلك على ال (د.د.ت) ، والألدرين . ولا يضر بالنباتات المعاملة إذا استخدم بالتركيزات الموصى بها ، ولكنه شديد السمية على ذوات الدم الحار . وتساوى سميته الحادة ج ق ٥٠ . ١٠٠ مللجم/كجم .



ويتنص هذا المركب عن طريق الجلد ، تاركًا مخلفات كبيرة على المواد الغذائية نظرًا لثباته العالي في البيئة . ولايسمح باستخدامه في مصر لسميته العالية .

ويعتبر الأندرين مشابه للديلدرين وهو لايتحلل بالقلويات . بينما تعيد الأحماض ترتيب الجزيء ، وتفقد كفاءته على الحشرات ؛ لذا يقبل المركب الخلط بالعديد من المبيدات فيما عدا تلك المركبات التي لها تأثيرات حامضية . وتوجد العديد من المستحضرات ، مثل : المركبات القابلة للاستحلاب ، والمساحيق القابلة للبلل ، ومساحيق التعفير . ولايحدث الأندرين تأثيرات ضارة على النباتات بالتركيزات الموصى بها ، وهو شديد السمية على الثدييات (ج ق ٥٠) تتراوح من ١٠ - ٣٥ ملجم/كجم) على الفئران ؛ مما يستدعي عناية خاصة عند التطبيق .

ولايمن أن نغفل مركب التوكسافين Toxaphene ، لارتباطه بحدوث الإصابة الوبائية لدودة ورق القطن في مصر في أواخر الستينيات نتيجة للاستخدام العشوائي لهذا المركب ، وذلك لمكافحة آفات القطن . وهو أحد مشتقات الكامفين الكلور ، ويعتبر مخلوطاً من مركبين . ويفقد المركب الكلور بالتسحين ، والأشعة فوق البنفسجية والقلويات . ويتلف التوكسافين العبوات في وجود الرطوبة ؛ لذا لايجب خلطه بالمواد ذات التأثيرات القلوية ، كما أنه ذو تأثير بطيء على الحشرات ولايضر بالنباتات . وتبلغ سميته الحادة ج ق ٥٠ = ٦٠ ملجم/كجم من وزن الجسم ، كما يتحلل المركب بسهولة في التربة .

الفصل الرابع

المبيدات الفوسفورية العضوية

أولاً : مقدمة ونظرة تاريخية

ثانياً : الأهمية الحيوية للفوسفور ، والخواص المميزة للمبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية .

الفصل الرابع

المبيدات الفوسفورية العضوية

Organophosphorus Insecticides

أولاً : مقدمة ونظرة تاريخية

لا يمكن لأى مشتغل فى مجال المبيدات ومكافحة الآفات أن ينسى ، أو يتجاهل ماحدث عام ١٩٦٠ م فى مصر ، عندما هاجمت دودة ورق القطن الزراعات القطنية فى مختلف أنحاء البلاد بشراسة ، وبصورة وبائية رهبة مما سبب خسارة كبيرة فى المحصول . وقد نتج هذا الوضع من جراء الاستخدام المتكرر ، غير الواعى لمبيد التوكسافين لمكافحة دودة ورق القطن ، وديدان اللوز مما أدى لتكوين السلالات الشديدة المقاومة من الحشرة لفعل المركبات الكلورينية . ولم ينقذ القطن فى ذلك الوقت إلا مبيد يتبع مجموعة المبيدات الفوسفورية العضوية ، وهو الدبتركس . وقد أدت خطورة الحالة إلى عمل جسر جوى بين مدينة كولون بألمانيا الغربية والقاهرة . ومنذ ذلك الوقت احتلت المبيدات الفسفورية مكاناً متميزاً فى مكافحة الآفات فى جميع أنواع الزراعات المصرية الخاصة بالمحاصيل الحقلية ، والخضروات ، والفواكه ، وكذلك الآفات التى لها علاقة بالصحة العامة .

ولقد بدأت كيمياء المركبات الفوسفورية العضوية عام ١٨٢٠ م ، عندما أجرى Davane تفاعلا بين الكحولات وحامض الفوسفوريك . ونشرت فى عام ١٨٤٧ مقالة عن الفوسفينات بواسطة الباحث Thenard ، وفى نفس الوقت اكتشف Cloez إستر حامض الثيوفوسفوريك ، وفى عام ١٨٥٤ قام Clermont بتخليق مركب TEPP ، إلا أنه لم يفتن إلى الكفاءة البيولوجية لهذا المركب الذى يعتبر حلقة الوصل بين الكيمياء العضوية ، والكيمياء غير المعدنية . ولقد مرت ثمانون سنة قبل معرفة أثره فى مكافحة الحشرات .

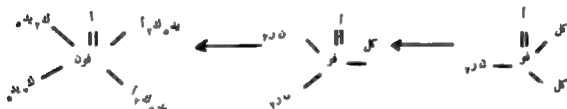


ومن الإنصاف القول بأن Michaelis الألماني و Arbuzov الروسي هما واضعا أساس المركبات الفوسفورية العضوية ، ففي عام ١٨٩٧ حصل الأول على إستر من تفاعل فوسفيت الصوديوم ثنائية الألكيل مع أيوديد الايثايل . ويعرف هذا التفاعل باسم « Michaelis-Becker » بينما يعرف تفاعل ألفوسفيت ثلاثية الألكيل مع هاليدات الألكيل بتفاعل Arbuzov .

(الإستر الذى حضر بطريقتين مختلفتين فى ألمانيا وروسيا)



وفى عام ١٩٠٣ نشر ميخائيليس تخليق المركبات الفوسفورية النيتروجينية من ثلاثى كلوريد الفوسفور ، خماس كلوريد الفوسفور ، فوسفوريل كلوريد ، ثيوفوسفوريل كلوريد ، والأمونيا ، والأمينات .



وكان المركب الأخير مخلوطاً مع

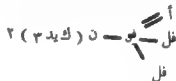


ومن سوء الحظ أن ميخائيليس لم يشر إلى السمية العالية لهذا المركب .

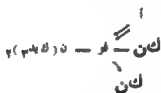
وفى عام ١٩٣٢ تمكن الباحثان Lange & Kruger من تحضير إسترات حامض الفوسفوريك أحادى الكلور ولكنهما أشارا إلى السمية العالية لهذه الإسترات . وفى عام ١٩٤١ ، وخلال الحرب العالمية الثانية ، أجرى Saunders ومعاونوه العديد من الدراسات على إسترات حامض الفوسفوريك الكلوريدي المحتوى على الاميدات ، أو بدون الأميدات .



ولقد اكتشف الباحثان الفعل الفطري ، والسمية العالية عن طريق الاستشاق لهذه المواد وبدون أى تنسيق مسبق ، كان العالم Schrader يتناول بالبحث مركبات الأحماض الفلوريدية بهدف الحصول على مبيدات أكاروسية ، وكذلك على مواد فعالة ضد المَن ، وكان النجاح في البداية منسجعا بمركب ميثان سلفونيل فلوريد (ك يد ٣ كب أ ٢ فل) ، والذي مازال يستخدم حتى الآن كإداة مدخنة . ثم قام شرادار بتغيير حامض الكبريتيك بحامض الفوسفوريك ، وأصبح ذلك الاتجاه مميّزا له طوال حياته العلمية . وقد كانت المادة الأساسية هي (ك يد ٣) ٢ ن - فو - كل^أ ، والتي تتحول بسهولة إلى



وثبت ضعف تأثير المركب الأول في إبادة الحشرات ، علاوة على سميته العالية ضد الثدييات ، وتأثيره الفطري ، بعدها قام هؤلاء الباحثون بإحلال مجموعة ثنائي الألكيل الأمينية مجموعات



الألكيل فقط ، وحصلوا على مركبات فائقة الفعالية الفسيولوجية ، ولكنهم لم يستعملوها لشدة سميتها العالية . وعرف مركب شرادار باسم Sarin ، وأما المركب الآخر فقد اكتشف عام ١٩٤٤ في ألمانيا كذلك بواسطة علماء آخرين .



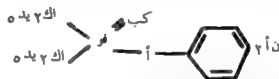
وهما مركبان قريبان من مركبات Saunders ومعاونوه ، والتي ثبتت شدة فعاليتها كمبيدات حشرية ملازمة . ومع ذلك لم تستخدم في التطبيق الميداني: إلا نادرا .



في عام ١٩٤١ م وجد شرادار أن مادة دايثيل فوسفوروأميلو داي كلوريدات هي مفتاح تخليق إسترات البيروفوسفوريك ، والبيروفوسفورواميدات . ولتكريم العالم الكبير شرادار ، أطلق علماء وقاية النبات عام ١٩٥٠ الاسم Schradan على المركب أكتاميثيل بيروفوسفات OMPA ، أو Pestox .



ومن أهم صفات هذا المركب فعله الجهازى ، والذي اكتشفه Kukenthal عام ١٩٤١ م . بعد ذلك تمكن شرادار من تخليق مركب تترائثيل بيروفوسفات TEPP ، وفي عام ١٩٤١ تمكن Gross وغيره من العلماء من اكتشاف الأثر التثبيطي لمركبات الفوسفور العضوية على إنزيم الكولين إستيريز . وفي عام ١٩٤٤ خلق شرادار المركب التالى (E 605) .

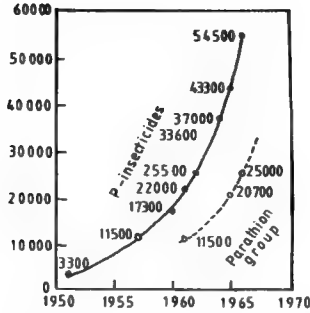


وأطلق عليه Thiophos . ونظرًا للفعل الإبادى الواسع المجال ضد العديد من الحشرات ، فقد أنتجت منها آلاف الأطنان ، وأطلق عليها اسم مجموعة الباراثيون . وشكل (٤-١) يوضح هذه الحقيقة .

ثانيًا : الأهمية الحيوية للفوسفور ، والخواص المميزة للمبيدات الحشرية الفوسفورية

العضوية

١ - يلعب الفوسفور دورًا حيويًا أساسيًا في الكائنات الحية . ويكفى للتدليل على ذلك الإشارة إلى دوره في عمليات البناء الضوئى ، والتمثيل ، وتخليق السكريات ، والأحماض النووية التى تشارك في النظم الإنزيمية . ولا يمكن إغفال دور الفوسفور في انتقال وتخزين الطاقة ، وفي فسفرة الجزيئات الحية للنواة وخير مثال لذلك التحول من الأدينوزين ثنائى الفوسفات ADP إلى الأدينوزين ثلاثى الفوسفات ATP .



شكل (٤) : انتاج المبيدات الحشرية الفوسفورية من إسترات حامض الفوسفوريك بأمريكا .

٢ - إن جميع المبيدات الفوسفورية عبارة عن إسترات لأحماض الفوسفوريك ، أو الثيوفوسفوريك ، أو البيروفوسفوريك ، أو الفوسفونيك ، أو مشتقاتها المحتوية على الهالوجينات ، أو النتروجين ، أو غيرها من العناصر والمجموعات الفعالة العضوية ، وغير العضوية .

٣ - تشترك المواد الفوسفورية في احتواء الجزئيات على مراكز شديدة النشاط النيوكليوفيلي ؛ مما يؤدي إلى تكوين مشتقات فوسفورية ذات روابط اشتراكية رباعية ، فتعطى بدورها تركيبات ذات أرقام تناسقية co-ordination numbers تزيد بدرجة كبيرة عن المركبات الأخرى .

٤ - تمثل قوى الارتباط بين الفوسفور ، والأكسجين ، أو الكبريت ، مع الرابطة الزوجية بينهما ، العامل المحدد لنشاط هذه المركبات ، والذي يتوقف على طبيعة المجموعات الكيميائية الأخرى المتصلة بهما في الجزئ من حيث سالية الإلكترونات . ويمكن زيادة ثوابت القوة الخاصة بالارتباط عن طريق زيادة السالية كما يحدث عند إحلال مجموعة (- الكيد ٣) بدلاً من مجموعة (- كبد ٣) .

٥ - تتميز هذه المركبات بسرعة تحللها المائي في الوسط الموجودة به . وتتوقف درجة وسرعة التحلل على نوع الإستر ، والمذيب ، ودرجة حموضة الوسط . وتؤثر هذه الخاصية على الأثر الباقي لهذه المبيدات على النباتات المعاملة ، وغيرها من الأسطح .

- ٦ - من أهم خصائص هذه المركبات .. خاصية ذوبانها النسي في الماء بدرجة تقارب مركبات الكاربامات ، ولكنها تزيد كثيرًا عن المبيدات الكلورينية والبيرثرينات المخلقة . ويرتبط الوجود البيئي لهذه المبيدات كثيرًا بهذه الخاصية ، حيث إن الثبات في البيئة ومكوناتها المختلفة أقل بكثير من المبيدات الكلورينية ، والبيرثرينات المخلقة .
- ٧ - وبالإشارة لخاصية الفوبان النسي .. نجد أن معظم مركبات هذه المجموعة ذات درجة نفاذية عالية إلى داخل أجسام الحشرات ، والكائنات الحية الأخرى ، والنباتات . كما أن لبعضها سلوك جهازى systemic كما سبق القول .
- ٨ - نتحدث هذه المركبات التأثيرات البيولوجية السامة عن طريق مناهضة فعل ونشاط إنزيم الإستايل كولين إستريز ، كما سبق شرحه في الأبواب السابقة . وتتوقف درجة التثبيط على طبيعة المركب ، والظروف السائدة وقت المعاملة .
- ٩ - نتحدث تمثيل حيوى وغير حيوى لهذه المركبات ، بفعل الكائنات الحية وداخلها . ولقد قسم O'Brien أيضا المبيدات الفوسفورية وعلاقته بالتأثيرات السامة إلى جزئين ، أولهما التمثيل التنشيطى Activated ، بمعنى تحول المركب إلى صورة أكثر مقدرة على تثبيط نشاط إنزيم الإستايل كولين إستريز ، والآخر التمثيل الهدمى حيث نقل مقدرة المركبات على تثبيط الانزيم .
- ١٠ - يتبع التركيب العام للمركبات الفوسفورية ذات النشاط البيولوجى أحد التصورات الثلاثة التالية :



- ١١ - بعض هذه المركبات تحدث ظاهرة التسمم العصبى المتأخر delayed neurotoxicity كما في الفوسفيل .

Nomenclature

تسمية المركبات الفوسفورية العضوية

تعتبر طريقة تسمية الـ IUPAC من أكثر الطرق شيوعًا ، حيث تطلق على جميع المركبات « الفوسفات العضوية » Organophosphate ، متبوعة بنوعية الذرات المرتبطة بالفوسفور . وفيما يلي سرد مختصر لأهم التسميات :

١ - في حالة الجزيئات التي بها مجموعات الكوكسي توضع في البداية ، ومثل ذلك ...
« أوكسي ميثايل ، أوكسي ايثايل ، أوكسي بروبايل فوسفات » .

٢ - في حالة وجود مجاميع فعالة أخرى بخلاف الالكوكسي ، تدخل المجموعة في المقطع الأساسي « فوسفورو - ate phosphoro-ate » كما يلي :

الاسم	المجموعة الفعالة	الاسم	المجموعة الفعالة
فوسفوروأميدوثيوات	أميدوثيو	فوسفورثيوات	ثيو
فوسفوروكلوروثيوات	كلوروثيو	فوسفوروأميدات	أميد
فوسفوروغلوروثيوات	غلوروثيو	فوسفوروغلوريدات	غلوريد
		فوسفوروكلوريدات	كلوريد

- ٣ - في حالة مجموعتين ، أو أكثر من المجموعات السابقة تسمى كما يلي :
فوسفورو داي ثيوات ، فوسفورو داي أميد داي ثيوات ، فوسفورو تري ثيوات .
- ٤ - في حالة وجود الأحماض الحرة في الجزيء تسمى كما يلي : « فوسفورو - إيك - آسيد ، فوسفوروثيويك آسيد ، فوسفوروأميديك آسيد » .
- ٥ - وتوجد تسميات أخرى محددة نذكرها فيما يلي :

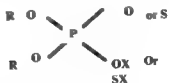
phosphon (o)- ate	فوسفونوات	(رأ) ٢ فوأ - ر
phosph in (o) ate	فوسفينوات	(رأ) - فوأ - ٢ر
phosph (oro)-ite	فوسفورايت	(رأ) ٣ فو
phosph on (oro)- ite	فوسفونودايت	ر - فو (أر) ٢
phosphoro-ic acid	فوسفونويك آسيد	ر - فوأ $\begin{matrix} \nearrow \text{أيد} \\ \searrow \text{أيد} \end{matrix}$
phosphino-ic acid	فوسفينويك آسيد	(ر) ٢ فوأ - أيد
phosphoro-ous acid	فوسفورواس آسيد	(ر) ٢ فو - أيد
phosphono-ous acid	فوسفونوواس آسيد	ر - فو $\begin{matrix} \nearrow \text{أيد} \\ \searrow \text{أر} \end{matrix}$

وغثل تسمية المركبات الأكثر تعقيداً مشكلة كبيرة ، خاصة بالنسبة للمركبات المفسفرة .

التركيب العام للمركبات الفوسفورية العضوية

من المعلوم أنه قد تم تخليق آلاف المركبات التابعة لهذه المجموعة ، أثبت الكثير منها فعالية كبيرة كمبيدات حشرية ، ومازالت هناك محاولات الحصول على مركبات جديدة مستمرة بهدف الوصول لتركيبات أكثر تخصصاً وأماناً للتدييات ، وذات درجات معينة من الثبات .

ويمكن توضيح التركيب العام لمعظم المركبات الفعالة فيما يلي :



ومن أنسب المركبات صناعياً .. تلك المركبات التي تحتوى على مجموعات الميثوكسى ، والإيزوكسى . وتقل الفعالية مع الجوامع الأخرى التي تحتوى على ذرات كربون أكثر (إسترات البروبابل) . أما المجموعة X ، والتي ترتبط بالفوسفور من خلال ذرة أكسجين ، أو كبريت فهي ذات مدى واسع الاختيار ، وهناك مركبان يرتبطان بال X مباشرة ويطلق عليهما الفوسفونات ، مثل : الترايكلوروفون . وسنكتفى في هذا الجزء بالإشارة إلى أهم التركيبات الفعالة ، مرتبة ترتيباً تصاعدياً تبعاً للثبات .

١ - الفوسفات phosphates : وهى تركيبات قليلة الثبات ، وذات سمية عالية ضد التدييات .

ومعظمها ذات تركيبات dialkyl vinyl phosphates ، ومن أهمها :

أ - دايثيل فوسفات : دايكلوروفوس - نالد - ميفينفوس .

ب - دايثيل فوسفات : بارأوكسون ه كلورفينينفوس .

٢ - O-phosphorothioates : وهى أكثر ثباتاً من مجموعة الفوسفات ، وأقل سمية للإنسان

والحيوان . ومن ثم فهي شائعة الاستخدام . والتركيبات الأكثر شيوعاً منها هى التي

تحتوى على 2-alkylthioethyl ، أو dialkyl aryl ، ومن أهمها :

أ - دايثيل - ١ - فوسفوروثيوات : فينتروثيون - سيانوفوس - بروموفوس .

ب - دايثيل - ١ - فوسفوروثيوات : باراثيون - فوكسيم - ديازينون ..

٣ - S-phosphorothioates : وهى ذات سمية عالية للتدييات ، ونشاط أقل للحشرات بالمقارنة

بالمجموعة السابقة . ومن ثم فهي قليلة الاستخدام ، ومن أهمها :

- أ - دايثيل - كب - فوسفوروثيوات : اتلوثيون - فاميلوثيون ..
 ب - دايثيل - كب - فوسفوروثيوات : أميتون - أسيتوفوس - سيانتوات .
 ٤ - phosphorodithioates : وهي أكثر المجموعات استخداماً . وتحتوى معظم المركبات الفعالة على مجموعة ميثايل مرتبطة بذرة الكبريت ، وتحمل مجموعة الميثايل الإستر ، أو الأميد ، أو الكربامويل والسلفيد ومجاميع حلقة غير متجانسة ، ومن أهمها : الملائثيون ، والفورات ، والأثيون ، والدايثيوات .
 أ - دايثيل فوسفوروداي ثيوات : دايثوات - ملاثيون - فورمونيون
 ب - دايثيل فوسفوروداي ثيوات : الفورات - فوزالون - إيثيون .

Metabolism of organophosphates

تمثيل المركبات الفوسفورية

يشمل تمثيل المبيدات الفوسفورية نوعين من التفاعلات ذات الارتباط الوثيق بالفاعلية البيولوجية . يحدث للأول منهما تحول المركب الأصل (قليل الفاعلية) ، إلى صورة أكثر نشاطاً وفعالية ضد إنزيم الكولين إستريز ، ويحدث للثاني فيه تحول المركب الأصل (عالى الفعالية) إلى صورة أقل قدرة على مناهضة الإنزيم المذكور .

- ١ - التمثيل التنشيطى Active metabolism : وهو يحدث داخل أجسام الحشرات ، أو الحيوانات ، أو الثدييات . وتشمل التفاعلات الآتية :

(أ) تحول الرابطة فو = كب إلى فو = أ ، أى تحول الفوسفوروثيونيت إلى فوسفات ، وبذلك تزداد سمية المركب نتيجة لزيادة مقدرة نواتج التمثيل على تثبيط إنزيم الكولين إستريز لآلاف المرات أكثر من المركب الأصل . ويطلق على تلك العملية اسم desulfuration ، كما فى الباراثيون ، والملائثيون ، والديازينون .

(ب) هيدوكسلة لإحدى مجاميع الـ N-methyl فى مركبات الفوسفوروأמידات ، مثل :

الشرادان ويطلق عليها N-methyl hydroxylation .

(ج) التحول لمشتقات السلفوكسيد sulfoxidation :

حيث يتحول الكبريت الموجود فى السلسلة الجانبية Thioether إلى الأكسجين ، وتحدث للسلفوكسيد الناتج أكسدة إضافية ، ويتكون السلفون . وتسود هذه التفاعلات فى المبيدات الفوسفورية الجهازية ، مثل : الثيميت ، والداى سيستون .

(د) التحول إلى الصور الحلقية Cyclization : كما فى الـ « Tcop » .

٢ - التمثيل الانهيارى Degradative metabolism :

لقد سبق الحديث عن دور الإنزيمات النباتية ، أو الحيوانية ، أو الحشرية فى تكسير المبيدات

الفوسفورية . ومن أهمها مايلي : ^(١) إنزيمات الفوسفاتيز phosphatases ، والتي تحلل الاسترات الفوسفورية والروابط الأندريدية وتشمل للإنزيمات المزيله لمجاميع الألكيل dealkylating enzymes وتلك التي تحلل المجموعة المنفصلة من المركب أثناء فسفرة الكولين إستريز ، ^(٢) وإنزيمات الكربوكسى إستريز carboxyesterases التي تكسر المبيدات الفوسفورية وهى المحتوية على مجموعة كربوكسيل مثل الملاثيون .

٣ - الآميدات Amidases : وهى التى تحلل مجموعة الآميد (ك أ ن ر) ، كما فى ميد الدايشوات .

٤ - التمثيل الاحترزى Reduction : ويحدث فى المبيدات الفوسفورية المحتوية على مجموعة نيتروفيثيل كما فى الباراثيون ، وأخيرًا .

٥ - N-dealklation و كذلك N-Hydroxylation ، ويحدث ذلك لمجموعة الميثايل المحتوية على ذرة النيتروجين فى الأمينات ، أو الآميدات .

العلاقة بين التركيب الكيميائى ، والنشاط الإبادى ضد الحشرات

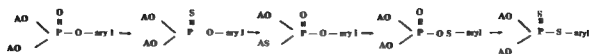
لقد سبق تناول هذا الموضوع بالتفصيل فى هذا الكتاب ، وبفضل الأخذ بمثال واحد فى مجال المبيدات الفوسفورية ، حتى يقتنع القارىء بأن أى تغيير فى جزىء المبيد قد يؤدى إلى تغيرات كبيرة فى السلوك ، والكفاءة الإبادية ، والسمية على الثدييات .

وستتناول هنا أهم التحويرات التى أحدثت فى جزىء الباراثيون :

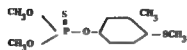


١ - تغيير مجموعة الألكيل : عندما استبدلت مجموعة الإيثايل بمجموعة ميثايل ، نتج الميثايل باراثيون مائثلاً للمركب الأصل فى كفاءته الإبادية ضد الحشرات ، إلا أن أقل سمية ضد الثدييات . وكلما طالت السلسلة فى الشق الألكيلى ، ضعف الأثر الإبادى . وتعتبر المركبات ذات السلسلة المستقيمة أكثر كفاءة من ذات السلسلة المتفرعة ، كما يؤدى إدخال مجاميع أمينية محل مجاميع الإستر إلى نقص السمية على الإنسان ، ونقص الفعل الإبادى على الحشرات .

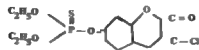
٢ - استبدال ذرة الكبريت : يقل النشاط ضد الحشرات تنازلياً كما يلى :



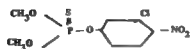
٣ - الإحلال في الشق الخلقى ، أو المطري :



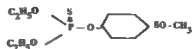
(Lobaydol) قبل السمية ضد البكتيريا



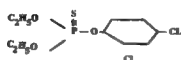
(Bacton) = (Co - ml) ذرات عالي



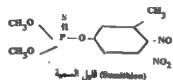
(Chlenthodon) أثر باقي قصير



(Tormen) مبيد نباتي



(VC 13 - Nometol) مبيد نباتي ذو طحال ضد الحشرات



(Nometol) قبل السمية

طريقة فعل المبيدات الفوسفورية

Mode of action

لقد سبق تناول هذا الموضوع بالتفصيل ، والإشارة إلى أن الهدف الرئيسى لهذه المركبات داخل أجسام الحشرات ، أو الحيوانات ، أو الإنسان هو إنزيم الكولين إستريز فى الجهاز العصبى . وتقوم المبيدات بإحداث درجات مختلفة من تثبيط نشاط هذه الإنزيمات ؛ مما يؤدى إلى تراكم الوسيط الكيميائى المعروف بالإستينيل كولين فيسبب الشلل والموت للحشرة . وتعتبر بعض المبيدات الفوسفورية مثبطات قوية للكولين إستريز . وبينما يحتاج البعض الآخر لعملية تنشيط داخل الجسم ، حيث يتحول إلى مناهضات قوية ، ويتحول الـ $P=S$ إلى $P=O$ ، كما فى حالة الباراثيون ، والملاثيون ، واللذان يتحولان إلى بارأوكسون ومالأكسون . ويحدث نفس الشيء مع المركبات المحتوية على مجموعات أمينية حيث نحتاج لتنشيط كما فى الشرادان ، وضرورة تحويله إلى هيدوركسى ميثايل شرادان .

ونحدث بعض المركبات الفوسفورية العضوية ظاهرة التسمم العصبى المتأخر DNTE ، ولقد أثبتت الدراسات وجود إنزيم معين فى الجهاز العصبى يرتبط بهذه الظاهرة ، كما سبق تناول هذا الموضوع بالتفصيل . وقد يحدث شفاء للكائن المسمم تبعاً لدرجة التسمم ، والعوامل المحيطة ، بينها فى حالات أخرى يحدث الشلل دون شفاء .

الفصل الخامس

ميدات الكاربامات

أولاً : مقدمة .

ثانياً : تمثيل الكاربامات .

ثالثاً : تنشيط الكاربامات .

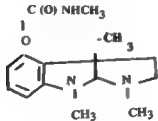
الفصل الخامس

مبيدات الكاربامات

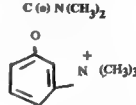
Carbamate Insecticides

أولاً : مقدمة

في العصور البدائية كانت تتمثل أهم أركان العدالة في الوصول للحقيقة عن طريق أسلوب « المحاكمة بالتعذيب » ، ففي أفريقيا الغربية كان يدفع الشخص المشكوك في ارتكابه للجريمة لتناول نباتات الفول السامة للصف *Physostigma venenosum* ، فإذا قاوم فعل السم ، واستمرت حياته افترضت براءته ، وإذا حدث له ضرر أقيم عليه الحد ونفذت العقوبة . وكان معارضو هذا النظام يتعللون باحتمال عدم المساواة ، مما قد يوقع ظلمًا ، فالشخص المفترض براءته قد يرجع عدم تضرره إلى تناوله للنبات المسموم بسرعة ، ثم تقوؤه بسرعة كذلك نتيجة لحذوث عييجات في المعدة . وفي أوروبا أثارت هذه الظاهرة حماس الباحثين . وفي عام ١٨٦٤ تمكنوا من عزل المواد السامة الفعالة من النباتات ، وهي الفيسوستجمين ، أو الإيزيرين . وأجرى العديد من الدراسات التوكسيكولوجية عليها ، وحتى عام ١٩٢٥ لم يكن التركيب الكيميائي لهذه السموم مؤكدًا ، حتى تمكن العلمان *Stedman and Barher* من اكتشاف طبيعة التركيب على أنه أحد إسترات مشتقات حامض الكارباميك يدان (أ) و (ب) . ولم تعرف كيفية إحدائه للتأثير السام حتى عرفت طبيعة الوسيط للكيميائي الإيستاييل كولين ، وهورانزيم الكولين إستريز في تحليله . وفي عام ١٩٣٠ أثبت *Engelhart & Loewi* إيقاف الإيزيرين لنشاط هذا الإنزيم . وقبل هذا الاكتشاف ، وفي عام ١٩٢٦ قام *Stedman* بدراسات مكثفة عن مشتقات الإيزيرين ، وثبت أن أكثرها كفاءة هو البروستجمين .



(إيزيرين) فيسوستجمين



بروستجمين (نيوستجمين)

وتوجد جميع الكربامات النواتية في صورة متأينة ، أو قابلة للتأين ، ولهذا السبب لا تحدث تأثيرات سامة على الحشرات . وفي عام ١٩٤٧ توصلت شركة جيبي السويسرية إلى اكتشاف أول مييد حشرى كرباماتي . وتوالت المركبات التابعة لمجموعة الـ N-dimethyl carbamates ، نظرًا لأن خطوات التخليق تحول دون تجهيز مركبات N-methyl . ومن مركبات المجموعة الأولى : الإيزولان - الديميثان - البيرولان - الديميثيلان - والبرامات - وبعد عشر سنوات أمكن التغلب على صعوبات تخليق مركبات المجموعة الثانية ، ومن أهمها : مركبات السيفين والزيكرتان ، والميسرول ، وباير ٣٩٠٠٧ ، وهوكر HRS 1422 وهوكر كيليز AC 5727 .

تعتبر هذه المركبات قريبة الشبه إلى حد كبير من المبيدات الفوسفورية العضوية من حيث الفعل البيولوجي ، واحتالات تكوين السلالات المقاومة لفعلها بين مجاميع الآفات المستهدفة ، وكذلك مناهضتها لنشاط إنزيم الكولين إسترز . ويرتبط نشاط هذه المركبات بدرجة كبيرة بالمواضع الإحالية على الجزئ الأساسي ، وكذلك التشابه الفراغي لكل منها ، ويحدث ذلك بدرجة أكبر من المبيدات الفوسفورية العضوية . وهي جميعًا مشتقات حامض الكرباميك (أميد أحادي الحامض الكربونيك) ، ولذلك تعتبر إسترات وأميدات معًا ، وهذا يجعلها سهلة التحلل المائي القلوي والحامضي ، والتركيبات التي نجحت تجاريًا في مجال مكافحة الآفات تتبع ثلاثة أقسام هي : (١) - ن - ميثيل كربامات الفينول (الكاربازيل - الميتالكامات) ، (٢) - ن - ميثيل كربامات الأوكسيم (اللانيت) ، (٣) - ن - ميثيل كربامات ، ن - ن - دايميثيل كربامات للمركبات الخلقية الأيدروكسيلية غير المتجانسة (كاربوفوران) ، وتركيباتها كما يلي :

رأ . ك أ ن يد ك يد ٣	* ميثيل كربامات الفينول
(الاسم الشائع)	(ر)
كاربازيل (سيفين)	١ - نافثيل
MTMC	٣ - ميثيل فينيل
أيزوبروكارب	٢ - أيزوبروبيل فينيل
بروبوكسر	٢ - أيزوبروبوكسي فينيل
ر = ن أ . ك أ ن يد ك يد ٣	* ميثيل كربامات الأوكسيم
(الاسم الشائع)	الألدهيد الأساسي)
ألدكارب (التيميك)	٢ - ميثيل - ٢ (ميثيل ثيو) برويونالدهيد
ميثوميل (لانيت)	١ - (ميثيل ثيو) أسيتالدهيد
	* ميثيل كربامات المركبات الخلقية غير المتجانسة
رأ . ك أ . ن يد ك يد ٣ (الاسم الشائع)	(ر)
كربوفوران	٣،٢ - ديبيلرو - ٢،٢ - دايميثيل
	بنزوفورات - ٧ ييل

* دايثيل كارباتات المركبات الحلقية غير

المتجانسة (ر) ر.أ.ك.أ.ن (ك يد ٣)

(الاسم الشائع)

بريميكلرب

٦,٥ - دايثيل - ٢ - دايثيل أمينو

بريميدين - ٤ - ييل

الصفات المميزة لمركبات الكاربامات

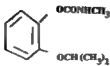
- ١ - تتميز معظم مركبات هذه المجموعة بالنوبان العالى فى الماء بدرجة تفوق المبيدات الفوسفورية والكلورينية . وهذه الخاصية تؤثر بدرجة كبيرة على سلوكها فى البيئة .
- ٢ - للعديد من مركبات الكاربامات فعل جهازى ، كما فى حالة التيميك ، واللاتيت وغيرها .
- ٣ - تعاني هذه المركبات من التحلل بفعل الحرارة ، ومن ثم يكون معظمها قليل النبات فى البلاد الحارة . ويمكن تقليل هذه الخاصية بزيادة الاستبدال على النيتروجين .
- ٤ - تتعرض هذه المركبات لظاهرة التحلل المائى ، وبالتالي فقد الفعالية البيولوجية . ويرتبط ذلك بدرجة الاستبدالات على النيتروجين ، كما فى الانهيار الحرارى .
- ٥ - مركبات الكاربامات شديدة السمية على الثدييات فى حالة بعض المركبات الأصلية ، وغالبًا مع نواتج تمثيل المركبات فى الوسط الموجودة فيه .
- ٦ - المبيدات الكارباماتية مناهضات لفعل إنزيم الكولين إستريز ، كما فى حالة المبيدات الفوسفورية .
- ٧ - تتفاعل الكاربامات مع الأمينات والأمونيا ، وتعطى اليوريا .
- ٨ - تحدث عملية كربسلة هذه المركبات ، مما يؤثر على السلوك والفعل البيولوجى .

Toxicity

سمية الكاربامات

تظهر الكاربامات اتجاهات شاذة فيما يتعلق بالسمية الاختيارية للحشرات ، ولهذا السبب فهى لا تعتبر مركبات متعددة الاستخدامات ، كما أنها ليست واسعة الانتشار . وللتدليل على ذلك .. نذكر قيم الجرعات النصفية القاتلة LD50 بالجزء فى المليون (براغيث الماء) ، ٣ (خنفساء القول المكسيكية) ، ١٥٠ (العنكبوت الأحمر ذو النقطتين) ، ٥٠٠ (حوريات الصرصور الأمريكى) ، ٣٠٠ (الذباب المنزلى) .

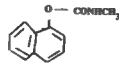
أهم المركبات الشائعة الاستخدام



البانورن



UC - 98864



السيان

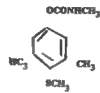


C₆H₅

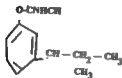
المورولان



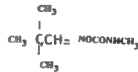
زكترين



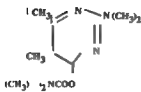
موزرول



أوسبات



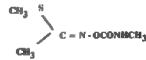
البيميك



جرنيكارب



ماكيل



لايت

وجداول (١-٥) يوضح سمية الكاربامات للحشرات والفئران . وفي معظم هذه المركبات انضغ أن ضررها قليل فيما عدا الإيزولان الذي يحدث ضرراً ، ولكنه أقل من المبيدات الفوسفورية العضوية .

جدول (٥ - ٩) : سمية الكاربامات للحشرات والفئران .

مركبات الكاربامات	الجرعة الصغرى القاتلة (ميكروجرام /جم)			الجرعة القاتلة الصغرى عن طريق الفم ميكروجرام/جم على الفئران
	الذباب	النحل	العصرور الأمريكى	
الميثايل كاربامات				
m-isopropylphenyl	٩٠	١,٠	١٥	١٦
o-isopropylphenyl	٩٥	٢,٨	أكثر من ١٣٠	٥٠٠
o-isopropoxyphenyl	٢٦	٠,٨	١١	٢٥٠
m-sec-Butylphenyl	١٠٠	٠,٦	٥٢	٣٠
Zectran	٦٠	٠,٦	أكثر من ١٣٣	٦٠
Mesuroi	٢٤	١,١	أكثر من ١٣٣	١٠٠
Carburol	أكثر من ٥٠٠	٢,٢	أكثر من ١٣٣	٥٤٠
الدائى ميثايل كاربامات				
Dimeton	٣,٢	—	—	١٥٠
Isolan	٢٥	١٣	—	١٣
Pyrolan	٣,٢	١٣	—	٩٠

Mode of action

كيفية إحداث الكاربامات للأثر السام

من الثابت أن الكاربامات السامة مثبطات قوية لإنزيم الكولين إستريز . والأعراض التي تصاحب الفعل السام على الحيوانات تماثل تماماً ما يحدث في الجهاز العصبي الذي يعتمد على النظام الكولينى ، مثل : التذميع ، وإدراج اللعاب ، وضيق حدة العين ، والارتجافات المصحوبة بالشلل ، ثم الموت . ولقد تأكدت هذه السلسلة من الأعراض من الدراسات الأولية على الكاربامات الدوائية ، ومن الدراسات القليلة عن تسهم الحشرات والتدنيات بالكاربامات السامة . وأظهرت الأخيرة تأثيرات مناهضة للإنزيمات تخالف ما يحدث مع الإيزيرين الذى يثبط الكولين إستريز فقط ، بينما تكون الكاربامات السامة قادرة على تثبيط الإستريزات في الحشرات ، سواء داخل أم خارج الجسم . ولقد كان يعتقد في الخمسينات أن التسهم الحاد لا يمكن حدوثه مع الكاربامات بنفس الدرجة التي تحدثها المبيدات الفوسفورية العضوية .

وحتى مع الكاربامات غير المتأينة لم يتأكد وجود علاقة عامة بين مناهضة الكولين إستريز ، والفعل الإبادة على الحشرات . فقد وجد العالم Casida وزملاؤه أن مركبات ، مثل P-nitrophenyl isopropylcarbamate ، مناهضات قوية للإنزيم ، ولكنها غير سامة للذباب المنزلي ، وعلى العكس من ذلك .. مركبات dimethylcarbamate fluoride ضعيفة التأثير على الكولين إستريز ، ولكنها شديدة السمية على الذباب المنزلي . وعدم الفعل الإبادة على الحشرات في المركبات القوية التأثير على إنزيم الكولين إستريز يعزى إلى سرعة تمثيل وانحيار هذه المركبات داخل أجسام الحشرات . وعلى الجانب الآخر .. قد تحدث تقوية أو تمثيل تنشيطي للمناهضات الضعيفة للإنزيم محدثة سمية عالية على الحشرات . وهذا التناقض يلقى شكوكاً حول علاقة الموت بتثبيط إنزيم الكولين إستريز في حالة مركبات الكاربامات . وفي النهاية اتفق على أن الكاربامات تقتل الحشرات والتدنيات عن طريق تثبيط نشاط الكولين إستريز . وهناك تحفظ في صورة تساؤل : لماذا لا تحدث المناهضات القوية للكولين إستريز ، مثل : الكاربامات الدوائية ، أية تأثيرات قاتلة على الحشرات ؟ . والإجابة على ذلك تتمثل ما يحدث في حالة المبيدات الفوسفورية العضوية المتأينة ، حيث إن الحشرات لا تستخدم الكولين إستريز في الوصلات العصبية العصبية ، ولكن الكولين إستريز الهام والحيوي يكون مركزياً ومحيطاً بنظام وحواجز تعوق نفاذ الجزيئات المتأينة . ومن الثابت أن جميع الكاربامات الدوائية تكون في صورة متأينة أو قاتلة للتأين ، ومن ثم يكون تأثيرها على الحشرات قليلاً . وليست هناك دلائل مؤكدة على إحداث الكاربامات لظاهرة التسمم العصبي المتأخر من خلال تحطيم أغلفة الميلين في ظاهرة « demylination » .

Metabolism

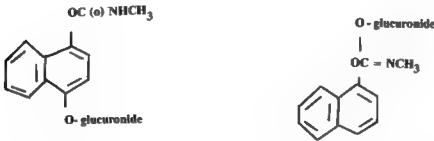
ثانياً : تمثيل الكاربامات

لقد ثبت أن لأليومين سبرم دم الإنسان المنقى والمشحون كهربياً نشاطاً في تحليل الكاربامات عند وجودها بأي معدل ، خاصة مركبات البارانتروفينول الكارباماتية ، وكذلك الكارباميل . وهذا النشاط غير موجود في حالة الإنزيمات المحللة ، مثل : كولين إستريز الدم ، والإليستريز ، والأريل إستريز ، والكيومتريسين . ومن المحتمل أنه يمكن إسراع درجة انحيار الكاربامات بواسطة البروتينات غير المتخصصة وهي غير إنزيمية . ومن أولى الدراسات عن تمثيل الكاربامات تلك التي أجريت عام ١٩٦١ على الحشرات مع مركب الكارباميل المشع « ك ١٤ » . ولقد درس التمثيل في الأنواع المختلفة ، وثبت حدوث مسارات تمثيل مختلفة في كل منها . وعلى سبيل المثال .. وجد نتائج التمثيل الأليباري ١ - نافثول في الضرصور الأملاني فقط ، بالإضافة إلى خمس ممثلات أخرى . وعلى الجانب المقابل تكون ناتج واحد في بقعة حشيشة اللبن ، وثلاث ممثلات في الذباب المنزلي . ولقد ثبت حدوث تفاعلات أخرى بخلاف انقسام الرابطة « ك - أ - ن » في جزيء الكاربامات .

ولقد أمكن فصل سبعة ممثلات من جراء فعل ميكروسومات الكبد على جزيء الكارباميل أمكن تعريف أربعة منها ، كما اتضح أن الثلاثة القابلة للذوبان عبارة عن نواتج تحلل مائي ، أو

هيدروكسلة . ولم تكن هناك اختلافات كبيرة بين تمثيل الكارباريل في أنواع الكائنات المختلفة (الفئران البيضاء الصغيرة - الأرانب - الجرذان) ، حيث تكونت نفس المثلثات في جميع الأنواع بنفس الدرجة تقريباً من حيث التكوين والهدم . واتضح من الدراسات المتقدمة أن المواد المثبطة للتمثيل الميكروسومى ذات تأثيرات واضحة على تمثيل الكاربامات بميكروسومات الكبد ، حيث قلل البيرونيل بيوتوكسيد من درجة انهيار الكارباريل من ٩١٪ إلى ٦٩٪ .

والتمثيل في الحيوانات أكثر تعقيداً ، فقد وجد ١٣ ناتجاً تمثيلاً في بول الأرانب التي عوملت بالكارباريل ، وهى جميع المثلثات التي تكونت في تحضيرات ميكروسومات الكبد ، بالإضافة إلى أربعة مثلثات جدد ، ومعظمها لم يمكن تعريفه . ومن أهم نواتج تمثيل الكارباريل : مشتقات الجلو كورونويدات .



ولقد أثبتت الدراسات أن إزالة مجموعة أ ك (أ) ن يد ك يدم بالتحلل المائى الإنزيمى والمعروفة بالـ decarbamylation تمثل القاسم المشترك في تمثيل معظم الكاربامات التابعة لمجموعة الـ ن - ميثايل « أو « دايثايل » ، حيث ظهر حوالى ٦٠ - ٨٠٪ من الكمية التي عوملت على حيوان التجارب على صورة ناتج التمثيل ثانى أكسيد الكربون . ويوضح جدول (٥-٢) مآل بعض مركبات الكاربامات في ذكور الفئران الكبيرة بعد ٤٩ ساعة من حقن المركبات في الوريد .

وهذه الدراسات المتعلقة بمسارات التمثيل الهدمى تستهدف الإجابة عن التساؤلات : ماهى المثلثات التي ستكون ؟ بأى تتابع في سلسلة التفاعلات ستكون ؟ وبأية سرعة يحدث تحول وتمثيل للمركب الأصيل إلى المثلثات ؟ . ولم ينجح العديد من الباحثين في تعريف المثلثات التي تحصلوا عليها ، نظراً لأن معظمها يتكون بكميات ضئيلة جداً . ولاستكمال هذه الدراسات يجب فصل وتعريف المثلثات وتحليلها منفردة ، وإجراء التجارب التوكسيكولوجية ، وتلك الخاصة بالسلوك الييشى على كل منها .

وسنكتفى بهذا القدر نظراً لتناول موضوع تمثيل المبيدات في باب سابق .

جدول (٥ - ٢) : تحليل مركبات الكاربامات في ذكور القتران الكبيرة

توزيع نواتج التحليل في الأجزاء المختلفة من الجسم					المركبات
كأ ٢	البول	البراز	الجسم	المجموع	
* الميثايل كاربامات					
٢٥	٦٥	٢	١٠	١٠١	1-Naphthyl
٣١	٦١	١	٢	٩٥	2-Isopropoxyphenyl
٥٣	٤٥	٦	٤	١٠٧	3-Isopropylphenyl
٤٩	٣٧	٣	٩	٩٧	3,5 diisopropylphenyl
٥٨	١٦	٢	٩	٨٥	2-chloro-4,5-xyphenyl
٦٦	٢٢	٣	٩	١٠٠	4-Methylthio-3,5-xylenyl
٧٧	١٢	٣	١٢	١٠٣	4-Dimethylamino-3,5-sylenyl
٦٧	٢٥	٤	٩	١٠٤	4-Dimethylamino-3-cresyl
* الداي ميثايل كاربامات					
٧٤	٢٥	٢	١٢	١١٢	Isolan
٤٩	٥٠	١	٩	١٠٨	Dimetilan

Synergism

ثالثاً : تنشيط الكاربامات

المقصود بظاهرة التنشيط كما سبق القول أنه عند خلط مركبين نحصل على كفاءة إبادية ضد الآفة المستهدفة تفوق المجموع الافتراضي لتأثير كل منهما عندما يستخدم منفرداً . ولقد تحصل الباحث Moorefield عام ١٩٥٨ على تأثير تنشيطي للعديد من مركبات الكاربامات ضد الذباب المنزلي بخلطها بمركبات معروف عنها تنشيط البيرمثرين ، مثل : البيرونييل بيوتوكسيد ، والسيسوكسان ، والسلفوكسيد ، والد ن - برويل أيسوم ، وزيت السيسامين . وهذه المركبات أثبتت تأثيراً تنشيطياً على الدورسوفيل كذلك ، ولكنها أحدثت تضاداً لسمية مركبي البيرولان والإيزيرين ضد آفة *Daphnia magna* . ولقد أمكن الحصول على منشطات حديثة للكاربامات تحدث تأثيرات معنوية عند خلطها بكميات صغيرة . وحدث التنشيط عند خلط مركبين من مجموعة الكاربامات ، مثل البيرولان مع الكارباميل ضد الذباب المنزلي والصرصور الألماني ، وأطلق على هذه الظاهرة *analog-synergism* . وثبت كذلك أن بعض مركبات الثيوسينات العضوية تعمل كمنشطات

للكاربامات .

وهناك أدلة غير مباشرة على أن المنشطات لا تساعد على نفاذية الكاربامات ، ومن ثم لا يتوقف تأثيرها على مكان المعاملة . وعلى النقيض تمامًا . أثبت الدفراوى وهوسكنز أن السيمايكس يؤخر من نفاذية الكارباميل لداخل جسم حشرات الذبابة المنزلية بدرجة كبيرة ، ولم تحدث هذه الظاهرة مع الذباب المقاوم ؛ مما دعا للاعتقاد بأن المنشطات تعمل على إيقاف عملية امتصاص الكاربامات .

الفصل السادس

البيروثينات الخلفة

- أولاً : بعض الصفات الأساسية للبيروثينات الطبيعية والخلفة .
- ثانياً : أهمية البيروثينات الخلفة في مكافحة الآفات .
- ثالثاً : التطور التاريخي للبيروثينات المصنعة .
- رابعاً : تركيب البيروثينات الخلفة .
- خامساً : أساس تقييم كفاءة البيروثينات الخلفة ومكونات الإسترات .
- سادساً : التمثيل المقارن للبيروثينات الخلفة الحديثة .
- سابعاً : الإنهيار الضوئي للبيروثينات الخلفة .
- ثامناً : تقنيات التفاعلات الضوئية للبيروثينات .
- تاسعاً : موقف تداول المركبات بين الشركات .

الفصل السادس

البيروثينات المخلفة

Synthetic pyrethroids

أولاً : بعض الصفات الأساسية للبيروثينات الطبيعية والمخلفة

لقد استخدمت البيروثينات الطبيعية على نطاق واسع في مختلف بلدان العالم ، خاصة اليابان ، نظراً لفعالها الإبادى العالى ضد الحشرات الضارة بصحة الإنسان وتأثيرها الصارخ السريع ، بالإضافة إلى أمان استخدامها ، نظراً لقلة سميتها على الإنسان وغيره من الثدييات . وعلى الجانب الآخر لم تحقق هذه المركبات نجاحاً ملحوظاً في التطبيق الميداني ، نظراً لعدم ثباتها وتدهورها السريع ، ومن ثم تفقد فعاليتها عند تعرضها للضوء والحرارة ، علاوة على التكلفة العالية لاستخدامها بسبب غلو ثمن المواد الفعالة . وهناك جوانب أخرى حتمت على الباحثين في مجال تخليق المبيدات البحث عن مركبات تمتاز بنفس الفعالية ، ولكنها ذات قدر كبير من الثبات البيئي ، حيث إن الاعتماد على النباتات كمصادر رئيسية أو وحيدة لما تحتويه من مركبات فعالة يمثل خطورة كبيرة ، لأن المبيدات من السلع الاستراتيجية التي تؤثر بصورة مباشرة على الأمن الغذائي ، وكذا صحة الإنسان والحيوان ، فالتحتوى الحاص بالمادة الفعالة من أصل نباتي لابد أن يتأثر بالعوامل المحيطة بالنباتات ، مثل : طبيعة وخصوبة التربة ، والتسميد ، وغيره من العمليات الزراعية ، وكذلك العوامل المناخية ، مثل : الحرارة ، والرطوبة وغيرها . وبما يؤكد ذلك أن مصادر البيروثينات الطبيعية في الوقت الحالى أصبحت قليلة للغاية ، كما أن أسعار المستخلصات المحتوية عليها مرتفعة للغاية ، ولاغربة أن نجد بعض المستحضرات الخاصة بمكافحة الآفات المنزلية تحتوي عليها ، بالإضافة للبيروثينات المخلفة ، نظراً لشدة تأثيرها الصارخ السريع .

ولكى يسهل فهم طبيعة البيروثينات المخلفة يجب التنويه إلى بعض الصفات الأساسية للبيروثينات الطبيعية ، أو لكليهما معاً ، والتي تتمثل في النقاط التالية :

١ - الحزىء يتكون من إستر (حامض عضوى مع كحول بينهما رابطة الإستر) ، ووجدت

- في مستخلص زهور البيرثرم أربعة مركبات هي : البيرثرين (١) ، والبيرثرين (٢) ،
والسنبرين (١) ، والسنبرين (٢) كما سيأتى ذكرها بعد ذلك ، وكلها تخترى على الشق
الحامضى لحامض الكريزانتيمم

- ٢ - جميع البيرثرينات والبيرثرويدات ذات تأثير صارع نسبي على الحشرات .
- ٣ - جميع البيرثرينات والبيرثرويدات قليلة الذوبان في الماء ، كما في المبيدات الكلورينية ، لذلك لا يوجد بينها حتى الآن مركب يسلك سلوكاً جهازياً .
- ٤ - جميع البيرثرينات والبيرثرويدات ذات كفاءة قاتلة عالية ضد الحشرات المستهدفة ، ولكنها قليلة السمية على الإنسان والحيوان ، بمعنى أن لها معامل أمان عالياً جداً .
- ٥ - جميع هذه المركبات تؤثر على الجهاز العصبي المركزي (التأثير القاتل) والجهاز العصبي الطرفي (التأثير الصارع) . ولقد ثبتت علاقة التأثير السام بعملية تبادل الصوديوم والبوتاسيوم خلال الغلاف العصبي للحشرات أو حيوانات التجارب ، كما ثبتت علاقة السمية بالإنزيمات التي لها علاقة بإنتاج الطاقة ، مثل : الـ ATP-ase .
- ٦ - جميع هذه المركبات الطبيعية والمخلقة ذات سمية عالية على السمك .
- ٧ - جميع هذه المركبات سواء الطبيعية أم المخلقة تحدث هياجاً نسبياً على الحلد ، ولكن هذا التأثير مؤقت .
- ٨ - جميع المركبات الطبيعية ومعظم المركبات المخلقة تتكون من مخاليط من عدة مشاهات ومشتقات تختلف تبعاً لعدد ذرات الكربون غير المتأثلة الموجودة في الجزيء ، وكذلك درجة عدم التشبع في الجزيء .

ثانياً : أهمية البيرثرينات المخلقة في مكافحة الآفات

من الأمور المسلم بها أنه لتحقيق برامج فعالة لمكافحة الآفات المختلفة التي تضر الإنسان واطاصيل الزراعية والحيوانات المستأنسة لابد من الاستعانة بمبيدات كيميائية ذات صفات متميزة . ولقد تمثل ذلك في مجموعة البيرثرينات المصنعة Synthetic pyrethroids ، وهي ذات تركيبات معقدة إذا قورنت بالمجموعات الأخرى ، ولكنها شديدة الفعالية على العديد من الآفات ، مما يسمح باستخدامها بتركيزات صغيرة للغاية ، ولمرات محدودة ، مما يعطيها ميزة كبيرة عن غيرها من المبيدات ، بالرغم من غلوئها ، خاصة إذا ما استبعد من الحسابات ثبات مخلفاتها في البيئة . ونظرة سريعة خرقف المركبات الواسعة الاستخدام في العالم في مكافحة الآفات التي لها علاقة بصحة الإنسان ، وكذلك

الآفات الزراعية تؤكد حقيقة سيطرة مجموعة البيرثرينات المصنعة في هذا الخصوص . والوضع الحالى لتعدد الآفات الحشرية وغيرها ، والذي يتمثل في النقص الرهيب ، بالمقارنة بما كان عليه الوضع في السبعينيات يعطى مؤشرا مؤكداً للدور الفعال الذى أحدثته هذه المركبات . وهذا يدعو للحاجة لمعرفة أهم الاختلافات بين مركبات هذه المجموعة ومركبات المجموعات الأخرى .

ولقد أجريت العديد من الدراسات المقارنة بين مجموعة البيرثرينات المصنعة وغيرها من المجموعات الكيميائية فيما يتعلق بقطبية المركبات وقابليتها للذوبان في الماء وفعلها الجهازى ، وهى من أهم الصفات التى تؤثر على سلوك ومصر المبيدات في البيئة وتلوثها . وقد أظهرت الدراسات عدم قطبية البيرثرينات المصنعة ، وبالتالى عدم فعلها الجهازى ، كما في حالة المبيدات الكلورينية العضوية ، كما تتميز بشدة فعاليتها على الحشرات ، وعدم تأثيرها السام على الثدييات ، حيث بلغ معامل الأمان ٤٥٠٠ مرة والجرعة النصفية للسمامة على الحشرات ٠,٤٥ ملليجرام/ كيلوجرام ، بينما وصلت ٢٠٠ ملليجرام/ كيلوجرام على الفئران .

ثالثاً : التطور التاريخى للبيرثرينات المصنعة

لا يمكن الكلام عن تاريخ البيرثرينات الطبيعية والمصنعة في القرن العشرين ، دون التطرق إلى التطور التاريخى للبيرثرينات . وفي عام ١٨٨٥ ، أى منذ حوالى ٩٠ عامًا ، أدخل نبات الكريزانتيم *Chrysanthemum cinerariaefolium* إلى اليابان ويوغسلافيا ، ومن ثم بدأت زراعة البيرثرم . وفي عام ١٩٣٠ ، وقبل الحرب العالمية الثانية ، أصبح البيرثرم واحداً من أهم صادرات اليابان ، علاوة على الحرير ، وبلغ الإنتاج السنوى حوالى ١٣,٠٠٠ طن تمثل ٧٠٪ من الإنتاج العالمى ، وتم تصدير ثلثهما إلى الولايات المتحدة الأمريكية . وفي عام ١٩٤٠ ، وبعد الحرب مباشرة ، نقص إنتاج البيرثرم بدرجة شديدة لاستغلال الأرض في زراعة المحاصيل الغذائية . وتطور استخدام البيرثرم في مكافحة البعوض بتصنيع اللغات Coits واستخدامها على نطاق واسع في اليابان والبلدان الاستوائية . ولما كان الطلب كبيراً والإنتاج قليلاً ، بدأت الأبحاث في معامل شركة Sumitomo اليابانية لتخليق البيرثرينات الطبيعية ، وقد كللت هذه الجهود بالنجاح ، وتم الإنتاج على المستوى التجارى للمركب allethrin الذى سرق تحت الاسم Pynamin عام ١٩٥٣ ولقد لاقى هذا المركب نجاحاً كبيراً في عمل لفائف مكافحة البعوض ، لأن معدل تبخره أحسن من المركب الطبيعى ، كما استخدم في عمل المدخنات الكهربائية ، وذلك بتشبيع الورق ، واستخدام مصدر حرارى ، وهذا لا يمكن عمله مع البيرثرم الطبيعى .

وفي عام ١٩٦٥ تمكنت نفس الشركة من إنتاج مركب التراثرمين أو النيوبينامين Neo-pynamin ، وبعد ذلك تمكنت شركة Russel- Uclaf الفرنسية من تطوير عملية تحضير الـ Bio-allethrin ،

وال S-Biol ، وهى مشابهات مركب ال allethrin . وفى عام ١٩٦٥ اكتشف Dr-Elliott بمحطة أبحاث Rothamsted مركب ال resmethrin ، وال bioresmethrin ، والى تصنع حاليًا بواسطة Russel-Uclaf و Penik و Sumitomo . وفى عام ١٩٦٨ اكتشفت شركة سوميتومو مركب ال d-phenothrin ، والى أدت للكشف عن بيرثرينات ثابتة فى الضوء ، والى استخدمت فى عمل الأيروسولات والمخاليل الزيتية كمواد قاتلة أو صارعة مع المنشطات أو بدونها ، ولكنها لم تصلح فى حماية النباتات من الحشرات لقلة ثباتها .

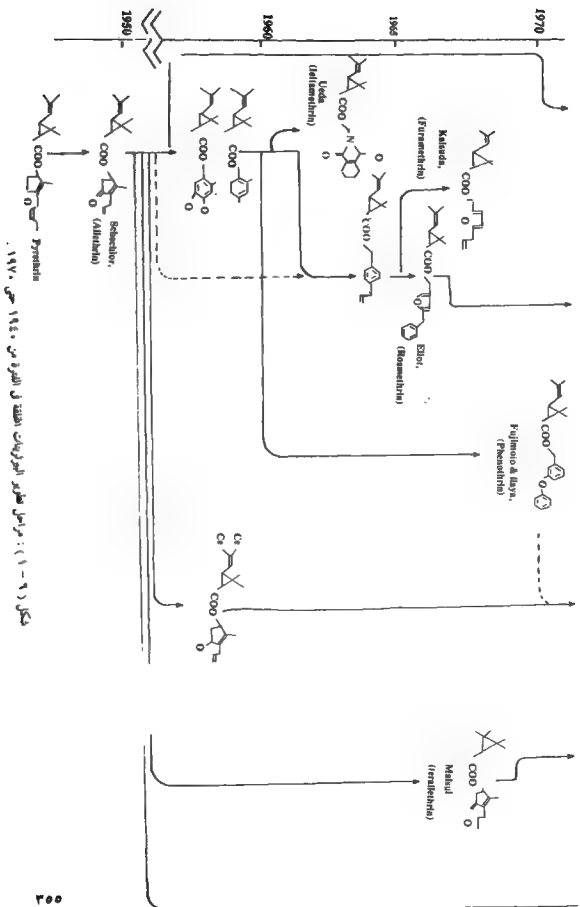
وفى بداية السبعينات بزغ فجر وجود البيثرينات الصناعية الثابتة ضد التحلل الضوئى ، والى تصلح فى مجال الزراعة . ولقد تمكن العلماء J.Farkas و Czecho-Slovak من اكتشاف الحامض dichlorovinyl cysanthemic وأطلق عليه حامض Farkas acid ، ثم اكتشفت الشركة اليابانية مركب السوميسيدين (Fenvalerate) والمحتوى على الكحول 3-phenoxy-cyano-benzyl ، والحامض isopropyl-4-chlorophenyl acetic acid .

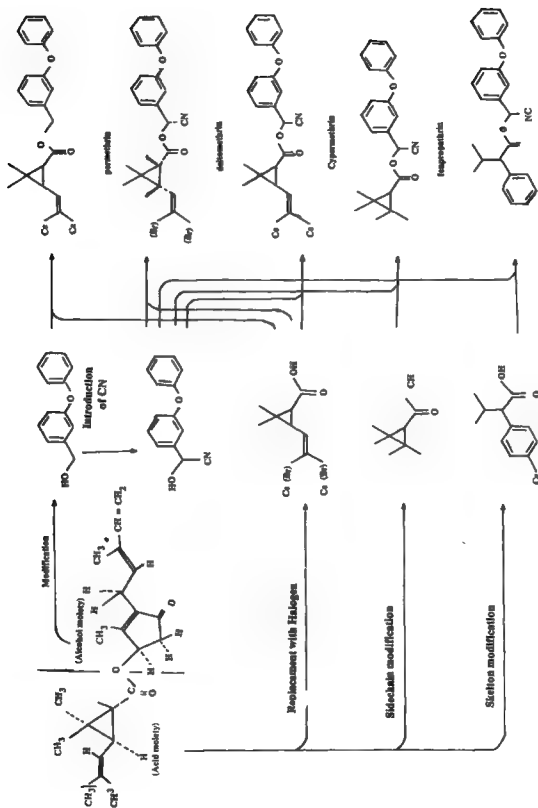
وبعد ذلك اكتشف المركب NRDC 149 (Cypermethrin) ، والمركب NRDC 161 (Decamethrin) . ويعتبر الربع الأخير من القرن العشرين عصر البيثرينات . ومازالت الأبحاث مستمرة للحصول على مركبات جديدة تساهم فى زيادة الإنتاج الزراعى والحيوانى ، وتقضى على الآفات التى لها علاقة بصحة الإنسان وحيواناته كما يتضح فى أشكال ٦-١ ، ٦-٢ ، ٦-٣) .

رابعاً : تركيب البيثرينات المخلفة

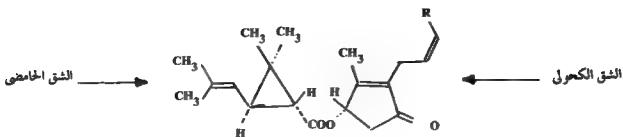
والآن نتكلم عن تركيب البيثرينات المخلفة ومشابهاتها الفراغية والضوئية ، حيث إن حامض الكريزانتيم ومشتقاته لها مشاهبان فراغيان هما : السيس Cis ، والترانس trans ينتجان من الترتيب الفراغى لجميع الأيزوميرينيل والكربوكسيل ، وكذلك المشابهات الضوئية (+) أو (-) التى تنتج من إعادة الترتيب المطلق R و S للمجاميع الإحلالية على ذرى الكربون رقمى ١ ، ٣ فى حلقة السيكلوبروبان . وفى حالة حامض ٤ - كلوروفيتيل فاليرك (CL-Vacid) يكون له مشاهبان ضوئيان (+) ، (-) ، أو (S) ، (R) ، كما فى حالة كحول ٣ - فينوكسى بنزيل (PBalc) . ونتيجة لوجود المشابهات الفراغية والضوئية لكل من الشق الحامضى والكحولى فى المركب الواحد نحصل على أعداد مختلفة من المشابهات ، وعلى سبيل المثال يكون للفينفاليرات أربعة مشابهات ضوئية : SS ، و SR ، و RS ، و RR .

وشكل (٦-٤) : يوضح تركيب البيثرينات الطبيعية الموجودة فى زهور نبات الكريزانتيم ، وهى جميعاً تحتوى على الشق الحامضى الكريزانتيمويل ، ولكنها تختلف تبعاً للشق الكحولى .





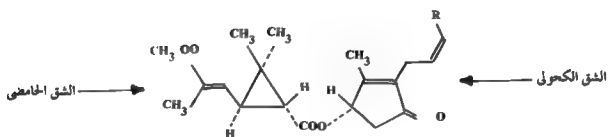
(شكل ٩-٣) : تخليق البورينات المخلطة الحبيطة من البورين (D).



Pyrethrin I — $\text{CH} = \text{CH}_2$

Jasmolin I — $\text{CH}_2 \text{CH}_3$

Cinerin I — CH_3



Pyrethrin II — $\text{CH} = \text{CH}_2$

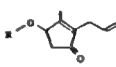
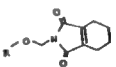

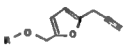
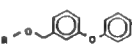
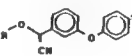
Jasmolin II — $\text{CH}_2 \text{CH}_3$

Cinerin II — CH_3

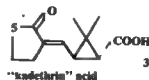
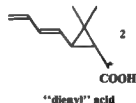
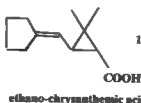
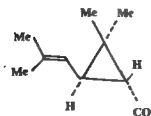
شكل (٦ - ٤) : تركيب البيثرينات الطبيعية .

وجداول (٦ - ١) يوضح أهمية البيثرينات المخلفة المحتوية على شق حامض الكريزانتيمم .

جدول (٦ - ١) : التركيب الكيميائي واستخدامات البيورينات الحلقية الحوية على حامض الكريزانتيم .

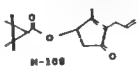
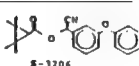
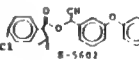
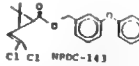
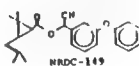
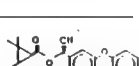
التركيب الكيميائي	الاسم والكشف	الحواشي	الاستخدام	الشركة المنتجة
	الليبرين Schechter et al (١٩٤٩)	على النبات - معطر سهل الحصول عليه بالمقارنة بالبيورينات الطبيعية	لنقائف وحشرات البويض مادة معدلة للصرع في الرش داخل المائي	سوميتومو روسل أوكلاف
	تيرامارين Kato et al. (١٩٦٤)	أكثر كفاية - مادة معدلة للصرع للذباب المنزل بدرجة تفوق الليبرين	مادة معدلة للصرع في الزيت والأيروسول	سوميتومو
	ريسمارين Eliot et al. (١٩٦٧)	كفايته تماثل ١٥ ضعفًا مثل البيورينات الطبيعية على الذباب	مادة قاتلة في مستحضرات الرش الزيتية والأيروسولات	اس في بينيك روسيل أوكلاف سوميتومو
	فيورامارين Katsuda et al. (١٩٦٨)	أكثر تطايرًا وإحداثًا للصرع عن البيورينات الطبيعية	حشرات البويض	سوميتومو
	فينوترين Itaya. et al (١٩٦٨)	أكثر ثباتًا وأسهل في الحصول عليه ، وهو مادة قاتلة ، بالمقارنة مع الريسمارين	مادة قاتلة في مستحضرات الرش الزيتية والأيروسولات	سوميتومو
	سينيوترين Matsuo et al. (١٩٧١)	كفايته ٣ أضعاف الفعل القاتل لمركب الفينوترين والأيروسولات	مادة قاتلة في مستحضرات الرش الزيتية والأيروسولات	سوميتومو

وفيما يلي بعض تركيبات حامض الكريزانتيم :



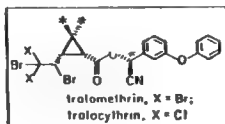
وفي الجانِب المقابل يحتوى جدول (٦-٢) على بعض التركيبات المحتوية على شقوق حامضية بخلاف الكريزانتيم .

جدول (٦ - ٢) : التركيب الكيميائى واستخدامات البيورينات الخلقية المحتوية على شقوق حامضية أخرى .

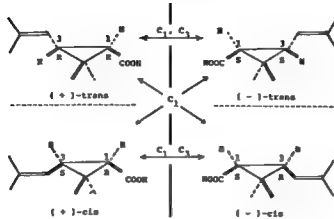
التركيب الكيميائى	الاسم والمكتشف	الخواص	الاستخدام	الشركة للصحة
 H-100	ديريش (١٩٦٧)	مادة معدنة للصرع أكثر تطائراً في مكافحة الصرع ، بالمقارنة باللارفين	لقائف وحاصل الصرع ويضاف كإدانة معدنة للصرع في مستحضرات الأبروسول	سوميتومو
 S-3706	هيروبايرين (١٩٧١)	أكثر ثباتاً من السينونزين وهو مركب فعال ضد الأكروسلت الزراعية	مبيد حشري وأكاروسى في مجال الحاصل الزراعية	سوميتومو
 S-5602	فينغليروات (١٩٧٤)	أكثر ثباتاً وكفاءة ضد الحشرات عن القينوبواترين	مبيد حشري ضد آفات القطن والفواكه ، وكذلك الحشرات	سوميتومو
 NPDC-143	بيرملين (١٩٧٤)	مبيد حشري فعال ضد الحشرات المنزلية ، وكذلك الزراعية	مادة قاتلة للصرصور ، وكذلك حشرات الفواكه والحشرات	سوميتومو شل
 NRDC-149	سيروميرين (١٩٧٤)	مبيد حشري فعال بدرجة تفوق البيروميرين صد الحشرات الزراعية ، علاوة على ثباته العالي	مبيد حشري فعال ضد آفات القطن والفواكه والحشرات	شل
 NRDC-161	ديكاميرين (١٩٧٤)	ثابت بدرجة تفوق عدة مرات مركبات ، خاصة الميكورود	مبيد حشري ضد آفات القطن والفواكه والحشرات داخل المنزل	روسيل أوكلاف

وهذه إحدى التركيبات الجديدة في معامل شركة روسيل أوكلاف بفرنسا .

(Ackermann et al., 1980; Roussel-Uclaf, 1978).

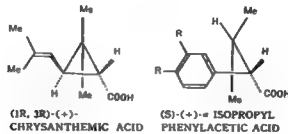


والشكل (٥-٦) يوضح المشتقات الفراغية لحامض الكريزاثيميم ..



شكل (٥ - ٦) : المشتقات الفراغية لحامض الكريزاثيميم .

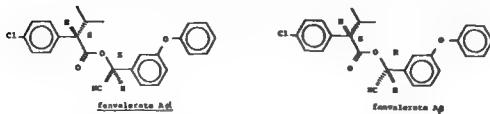
وهذه الصورة توضح التناقص الحزبي ودوره في تكوين المشابهات في حامض الكريزاثيميم ، وكذلك الفينيل أيزوفالريك أسيد .



وجنول (٦ - ٣) يوضح الفعل البيولوجي والتأثيرات السامة للمشابهات الفراغية عند تواجدها منفردة أو مخلوطة لمركب الفينيثاليرات ... ولقد فضل المؤلفان وضعه باللغة الإنجليزية كما هو ، حتى يسهل الفهم والمقارنة .

ويوضح جدول (٦ - ٤) أهم البيورينات المخلفة والمستخدمة ضد الآفات الزراعية في حقول القطن في مصر .

جدول (٦ - ٣) : الفعل البيولوجي والخواص السامة للمضادات الفراغية لمركب الفينفالوات .



isomer code	abs. configuration		biological activities		animal toxicities		physical properties
	acid	alcohol	insecticidal ¹⁾	chlorotic ²⁾	mammal ³⁾	fish ⁴⁾	
A α	S	S	4	nil	4	4	mp. 60°
A β	S	R	0.3	0.5	—	2~3	liquid
A	S	R, S	2	0.25	2~3	2~3	liquid
B α	R	S	0.01>	0.25	—	0.01>	liquid
B β	R	R	0.01>	4	—	0.01>	mp. 60°
B	R	R, S	0.01>	2~3	0.01>	—	liquid
Y	A α : B β = 1 : 1		2	2	2~3	2	mp. 40°
fenvalerate	A : B = 1 : 1		1	1	1	1	liquid

note: 1) relative potency against housefly or cabbage army worm

2) relative chlorotic efficacy to tomato or Chinese cabbage at 100~1,600 ppm

3) relative acute oral toxicity against mouse at LD₅₀ value

4) relative acute toxicity against killifish at TLM value

خامساً : أساس تقييم كفاءة البيروثينات المختلفة ومكونات الإسترات

وتقيم كفاءة أى بيروثويلز جديد على أساس نسبي ، بالمقارنة مع كفاءة المركب الطبيعي البيروثين (1) ، والذي قدرت الجرعة النصفية له LD₅₀ بمقدار ٠,٣٣ ميكروجرام/ أنثى الذباب المنزلي . ومن المعروف أن البيروثين (II)، الموجود مع الأول (I) دائماً هما المكونان الرئيسان للبيروثم الطبيعي . ويعتبر الأول مادة قاتلة ، والثاني يعتبر مادة مسببة للصرع Knock-down ، وكلها ذات تركيب حلقي لإسترات حامض الكريزانتيم مع البروبان بها مجموعات ميثيل على ذرة الكربون الثانية ، وسلسلة جانبية غير مشبعة على ذرة الكربون الثالثة في الوضع trans في الإسترات الطبيعية ، بينما تكون في الوضع cis مع المركبات المختلفة . والوضع النسبي في الفراغ للمجاميع الإحلالية عند مركز حامض الكربوكسيل C-I في غاية الأهمية ، حيث إن المركبات ذات الوضع الفراغي المعاكس (S) تكون أقل فعالية . والحامض في كل إستر يرتبط بكحول ثنائي تكون فيه مجموعة الأيلروكسيل (أيد) جزءاً من حلقة السيكلوبنتولون كما في البيروثين II, I ، أو يرتبط من خلال ذرة الكربون الرابعة مع الحلقة العطرية . وهذا واضح في تركيب البيروثين II, I .

جدول (٦ - ٤) : أهم البيثرينات الخفيفة والمستخدمة ضد الآفات الزراعية في حقول القطن في مصر .

المرحلة	الجرعة للفدان	الشركة	الرقم الكودى	الاسم التجارى	الاسم الشائع
Stage	Dosage (per F)	Company	Code No.	Trade name	Common name
R	600cc (120 g)	SCC/KEZ	—	Sumicidin 20EC	Fenvalerate
3rd	600cc (120 g)	Bernal	—	Fenval 20EC	Fenval
R	750cc (150 g)	SCC/KEZ	—	Menithrin 20EC	Fenpropathrin
R	600cc (30 g)	SDC	—	Sumi-alpha 5EC	Edifenvalerate
R	750cc (18.75 g)	R-U/KEZ	RUP 962	Decis 2.5EC	Delthamethrin
	250cc (15 g)	R-U	RUP 992	Decis 6EC	
	750cc (18.75 g)	R-U	RUP 987	Decis 2.5FL	
	750cc (22.5 g)	R-U	RUP 991	— 3FL	
	600cc (60 g)	ICI	CCN 52	Cymbush 10EC	Cypermethrin
	300cc (60 g)	Dow	NURIL	Nurellos 100E	
R	200cc (60 g)	Shell/KEZ	SH 147	Ripcord 30E	
	600cc (60 g)	R-P	SHIR5598	Sherpa 10E	
	200cc (60 g)	R-P		Shaw 30EE	
R	300cc (60 g)	C-G		Polythrin 20EC	
	200cc (40 g)	C-G		Fenom 20	Hi-Cis Cypermethrin
	100cc (25 g)	Shell		Fastac 25SC	Alphamethrin
1st	250,300cc (25,30 g)	Shell/KEZ	SH 999	— 10EC	
1st	165cc (24.75 g)	FMC		Bestox 15EC	
	127cc	FMC		Pentox 10E	
	750cc (37.5 g)	ACC		Cyboht 5EC	Flucythrinate
	750cc (37.5 g)	Bayer/KEZ		Baythroid SSL	Cyfuthrin
1st	300,400cc (7.5,10 g)	Bayer	FCR4545	— 2.5EC	Cis Cyfuthrin
R	300cc (30 g)	ICI/KEZ	IF 200	Cipha 10EC	Cyhalothrin
R	750cc (18.75 g)	ICI/KEZ	pp 321	Karte 2.5EC	Cis Cyhalothrin
2nd	350cc (18.75 g)	ICI/KEZ		Kendo 5EC	
	750cc (27 g)	R-U	RUP 986	Scout 3.6EC	Tetramethrin
1st	300,400cc (30,40 g)	FMC		Talstar 10EC	Biphenethrin

ولقد اتفق العلماء على أن الشق الكحولى ، وكذا الحامضى يكونان ذوا تأثير فعال فقط عندما يرتبطان مع بعضهما ، ومن ثم تصبح رابطة الإستر فى غاية الأهمية ، كما أن وجود مجاميع الميثيل فى الوضع gem على حلقة السيكلوبروبان ضرورى لإحداث الأثر الفعال ، وبالتالي فإن تشبع السلاسل الجانبية فى كل من الشق الكحولى والحامضى يحد من الفاعلية . أما عدم التشبع الداينى Dienic فى السلسلة الكحولية الجانبية ، فهو غير ضرورى فى تحديد الفاعلية ، ومن هنا اتضحت أهمية سلسلة الكحولات ذات التركيب 3- phenoxy benzyل فى البيروثينات الحديثة ، وبعد ذلك توالى الكشف عن بيروثينات ذات سلاسل مفتوحة ، مثل السيكلوبروبان كربوكسيلات ، حيث ترتبط مجموعتنا الميثايل الخاصة بالسيكلوبروبان على صورة أيزوبروبايل مع مركز غير مشبع على ذرة الكربون الخاصة بالحامض .

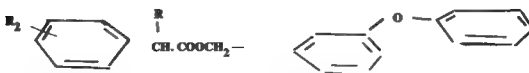
ومن المعروف أن البيروثينات الطبيعية والمصنعة ذات جزئيات مرنة ، ومن ثم يتوقف تأثيرها الفعال على المجاميع الإحلالية الموجودة على المراكز الهامة ، لأن أى تغير فيها يحدث خللاً فى سلوك المركب وتسمى ذراته ، وبالتالي ففاعليته . ولقد وجد أن أهم المراكز التى تحدد الفعل الإبادى على الحشرات هو ذرة الكربون غير المتأثلة chiral فى الشق الحامضى ، والتى ترتبط بها مجموعة الكربوكسيل ، كذلك تتوقف كفاءة إسترات السيكلوبروبان كربوكسيليك أسيد لأى إحلال على ذرة الكربون الثالثة فى السلسلة الجانبية . وهذا يوضح أن السلسلة الجانبية للحامض المرتبطة بذرة الكربون الثالثة لحلقة السيكلوبروبان هى المكان الذى يؤثر أى تغير فيه بدرجة كبيرة على الفعل الإبادى على الحشرات ، ويؤثر ذلك أيضاً على الفعل الصلار . وقد سبق القول إن رابطة الإستر تمثل أهمية كبيرة فى تحديد كفاءة المركبات نتيجة لتغير شكل الجزيء ، كما قلنا إن البعض من عدم التشبع فى السلسلة الجانبية للشق الكحولى مطلوب للحصول على بيروثينات قوية ، ولكن أى تغير - ولو طفيف - فى ذلك يقلل من الفاعلية ، كذلك فإن حدوث التشابه بالحرارة Thermal isomerization للبيروثين (I) يغيره إلى مركب (trans-cis) قليل الفاعلية .

ويبرز الآن سؤال مثير لا بد للأبحاث القادمة أن تحاول إلقاء الضوء عليه ، وهو هل يكون الجزيء المكتمل التكوين فعالاً عند اللحظة الأولى للتلامس ، أو يكون رابطة معقدة بسلسلة من الخطوات المتتابعة بعد الملامسة الأولى عند أحد المراكز النشطة ، وهو ما يعرف بافتراض Zipper concept .

والجدول (٦-٥) يوضح العلاقة بين التركيب الكيميائى والفاعلية لبعض مشتقات ٣ - فينو كسى بنزيل ألفا ألكيل فينيل أسيتات ضد الذبابة المنزلية .

ولقد أثبتت الأبحاث أن أهم المراكز الموجودة فى الجزيء ، والحساسة للأكسدة بفعل الضوء ، هى السلسلة الجانبية لحمض الكريزثينيم . ولقد أدى ذلك إلى الكشف عن مركب resmethrin ، وهو شديد الثبات للتحلل الضوئى ، حيث تم إحلال حلقة عطرية محل الجزء الحساس للضوء فى السلسلة الجانبية غير المشبعة . كما ثبتت شدة حساسية مجموعة الـ Cis-pentadienyl الجانبية . ويجب أن

جدول (٦ - ٥) : العلاقة بين التركيب الكيميائي والفاعلية لبعض مشتقات ٣ - فينوكسي بنزيل الفا الكول أسيتات .



المركب	مجموعة	مجموعة	الفاعلية النسبية بالمقارنة بالبيرثرين
١	رايثانول	٤ - ميثايل	١٤٨
٢	إيثان	٤ - بروم	١٥٨
٣	أيزوبروبيل	أيدروجين	٨٦
٤	أيزوبروبيل	٤ - كلور	٣٧٥
٥	أيزوبروبيل	٣ : ٤ داي كلورو	٢٥٠
٦	أيزوبروبيل	٤ - ميثوكسي	٤٧٨
٧	أيزوبروبيل	٤,٣ كيد ٢	٦٥٣
٨	أيزوبروبيل	٣,٢ - داي ميثيل	أكبر من ١٠
٩	أيزوبروبيل	٤ - ك (كيد ٣) ٢	٣٨
١٠	أيزوبروبيل	٤ - تترابوتيل	أكبر من ١٠
١١	أيزوبروبيل	٦,٤,٢ - (كيد ٣) ٢	أكبر من ١٠
١٢		٤ - ميثوكسي	٣١٤
١٣		٤,٣ كيد ٢	٥٣٦
١٤	فينوترين		٨١٨
١٥	بيوترين		١٠٠ (أساس حساب الفعالية النسبية)

تحقق البيرثرينات الحديثة فعالية عالية ضد الحشرات عند مقارنتها بالمبيدات التابعة للمجموعات الأخرى ، علاوة على قلة سميتها على الثدييات ، وكذا درجة ثباتها المحدود في التربة ، بالإضافة إلى درجة عالية من الثبات عند التطبيق الحقل بما يكفي لمكافحة الآفات في الحقل . ومن هنا لابد من التركيز على دراسة العلاقة بين التركيب الكيميائي وكل هذه العوامل .
والجدول (٦ - ٦) يوضح الفعالية النسبية للبيرثرينات الحديثة ضد الحشرات .

سادساً : التحليل المقارن للبيرثرينات المختلفة الحديثة Comparative metabolism

كما سبق القول .. تلعب البيرثرينات الطبيعية وبعض المركبات المخلفة المحتوية على الشقوق الكحولية والحامضية غير الثابتة دوراً مهماً في مكافحة الآفات الحشرية التي لها علاقة بصحة الإنسان ، وحيواناته المستأنسة ، والمواد المخزونة ، وكذلك المحاصيل الحقلية . ولقد اتسع مجال استخدام البيرثرويدز كثيراً باكتشاف الشقوق الحامضية والكحولية ، والتي أضفت صفة الثبات على

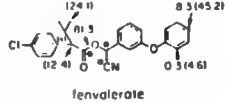
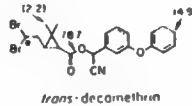
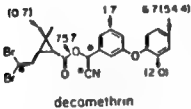
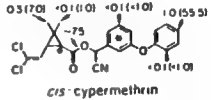
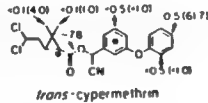
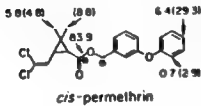
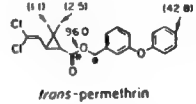
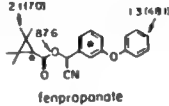
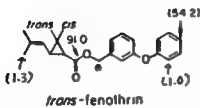
جدول (٦ - ٦) : الفعالية النسبية للبيرثرينات ضد الحشرات .

الفعالية النسبية للبيرثرينات الحديثة ضد الحشرات			
الاسم الشائع للمركب	دودة الدخان القارضة	الفراشة ذات الظهر الماسي	الذباب المنزلي
فينفاليرات	٢٤٠	٤٩٠	٩١٠
فينبروبالثرين	٤٠٠	٣٠٠	٥٥٠
بيرمثرين	١٠٠	٥٩٠	١٤٨٠
سيبرمثرين	٤٠٠	٥٩٠	٥٠٠٠
فينوثرين	٤٠	٥٠	٧٥٠
سيفنوثرين	١٦٠	٢٤٠	١٧٧٠
برثرين	—	—	—
ميثوميل	١٠٠	١٠	—
داي كلورفوس	١٦	—	—
ساليثون	—	١٠٠	—

الإسترات ، ومن ثم زادت من كفاءتها الإيادية ضد الآفات المستهدفة ، كما زاد ثباتها في الهواء والضوء . وستناول في هذه المناقشة تمثيل الإسترات المشتقة من كحولات ٣ - فينوكسي بنزيل ، والألفا سيانو - ٣ - فينوكسي بنزيل .

وتشير المعلومات المتاحة إلى أن المرحلة الأولى من التمثيل تحدث فقط في سمية المركب ، ويحدث التمثيل بفعل عمليات التحلل المائي والأكسدة . وهذه التفاعلات ذات أهمية كبيرة في تحديد السمية الاختيارية وسلوك نواتج التمثيل من حيث الثبات داخل الجسم أو التخلص منها مع نواتج الإخراج المختلفة . والتمثيل النسبي في الفئران لتسعة مركبات بيرثرويدية عوملت عن طريق الفم ، وموضحة في الشكل رقم (٦ - ٦) . وأوضحت الدراسة أن جزءاً من مركب البيرثرويدل يخرج مع البراز في صورته الأصلية دون تمثيل ، بينما تظهر ممثلات إسترات هيدروكسيلية بكميات كبيرة مع مركبات السيس بيرمثرين ، ومشابهات الديكامثرين ، والفينفاليرات . ويحدث انقسام في الإسترات ، ولكن بمرجات متفاوتة كثيراً بين مشابهات الترانس والسيس مع مركب البيرثرين ، ولم يحدث ذلك مع

إسترات الألفا سيانو . ومن أكثر التفاعلات شيوعًا التحلل المائي (ايد) في الموضع (٤) في الشق الكحولى . وتحدث أكسدة مجاميع الميثايل بدرجة كبيرة في مركبات الفينوبروبات ، والفينيثاليرات ، ومشتابهات السيس للبيرمثرين ، والسيمومثرين ، والفينوتورين .



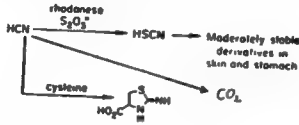
شكل (٦ - ٦) : أماكن مهاجمة البيورثينات التسعة محل الدراسة داخل جسم ذكور الفئران عن طريق القم .

ويتم إخراج نواتج تكسير الشق الحامض على صورتها الأساسية ، أو مرتبطة مع الأحماض الأمينية جلو كورنويك والجلايسين . أما نواتج تكسير الشق الكحولى ، فيتم تحويلها إلى حامض الفينوكسى بنزويك الذى يخرج من الجسم على هذه الصورة ، أو مرتبطاً مع الجلايسين ، وكذلك تتحول إلى أحماض الهيدروكسى فينوكسى بنزويك التى تخرج من الجسم دون ارتباط على صورة جلو كورنويكز وكبريتات .

ويحدث انفراد لمجموعة السيانو على صورة (يد ك ن) عند التحلل المائي لكحول الألفا سيانو فينوكسى بنزويل أو مشتقاته الألدوكسيلية . ومن حسن الحظ أنه يحدث لها مرحلة تمثيل أخرى ؛ مما يؤدي إلى تحويل يد ك ن إلى آثار من حمض ٢ - إيمينوازوليدين - ٤ - كربوكسيليك وكميات أكبر من ثاني أكسيد الكربون ، وكميات كبيرة من الثيوسيانات ، كما في شكل رقم (٦-٧) .

وتشير العلامة * إلى مكان التعليل بالإشعاع ، حتى يمكن معرفة مسار المركب داخل جسم ذكور الفئران . وقدرت نواتج التمثيل في المواد الإخراجية بعد يوم من معاملة الفينوبروبات ومشتابهات

البيروغرين ، وبعد يومين في حالة مركب الفينيفاليورات ، وثلاثة أيام من معاملة ترانس فينوثرين ومشتقات البيروغرين ، وثمانية أيام بعد الدلتامثرين . وتمثل الأرقام الصحيحة النسبة المئوية لإسترات الهيدروكسي ، بالمقارنة بمحتوى الكربون المعلوم في المركب وبين الأقواس نواتج التحلل المائي ، مع تحديد لإماكن حدوث الهيدروكسلة . ويمثل انقسام الإستر النسبة القصوى ، وتم حسابها على أساس الفرق بين الجرعة المستخدمة والإسترات التي تم الكشف عنها في البراز . وبالنسبة لمركب الفينوبروبانات تمثل نواتج الشق الحامضي تلك التي وجدت في البول فقط .



شكل (٦ - ٧) : مآل حامض الايدروسانيك المفرد من البيروثرينات الخلقية .

والجدول (٦-٧) : يوضح توزيع ونصف فترة حياة ومخلفات الفينيفاليورات في أنسجة ذكور الفئران بعد سبعة أيام من المعاملة بمعدل ٢,١ ملليجرام/كجم ، وللفئران الصغيرة بمعدل ٨,٤ ملليجرام/كجم مع التغذية المستمرة على غذاء معامل بـ ٥٠٠ جزء في المليون بالفينيفاليورات غير المشع .

يتضح من هذا الجدول أن الكمية العظمى من مبيد الفينيفاليورات يتم التخلص منها عن طريق البول والبراز . وثبت كذلك وجود آثار بسيطة في الدم والدهون والشعر والجلد ، ولكنها غير ذات قيمة ، نظرًا لضعفها واحتمالات تمثيلها مرة أخرى .

ومن دراسة تمثيل مركب السيبرمثرين والديكامثرين اتضح أهمية نوع الكائن الحي في تحديد اتجاه ونسب مكونات التمثيل ، خاصة العلاقة بين الإسترات التي تفرط خارج الجسم ، وتلك النواتج الأندروكسيلية للبيروثرينات الخلقية . كما ثبت وجود اختلافات كبيرة بين أنواع الكائنات الحية في نوعية الأحماض الأمينية التي تدخل في تفاعلات الارتباط مع نواتج تمثيل حمض الكبريكسيليك ، ومثال ذلك : وجود كميات كبيرة من الفينوكسي بنزول ثورين في بول الفئران ، بينما وجد مركب الفينوكسي بنزول جلونامات في بول الأبقار ، ولم يوجد هذان المركبان في الأنواع الأخرى . وتمثل تفاعلات الارتباط بالكبرينات أهمية كبيرة في تخليص جسم الفئران الكبيرة والصغيرة والدجاج من نواتج التمثيل السامة للبيروثرينز .

وتقوم ميكروسومات كبد الفأر بالتحليل المائي لمشتقات الترانس الخاصة بمركبات البيروثرينز بدرجة أكبر من مشتقات السيبرمثرين لنفس المركبات ، بينما لم تختلف معدلات الأكسدة كثيرًا بين هذين

جدول (٦ - ٧) : توزيع نصف فترة حياة ومخلفات الفيناليرات في أنسجة ذكور القتران .

أماكن التوزيع		الفأر الكبير		الفأر الصغير	
		التغذية لمدة أسبوعين		التغذية لمدة أسبوعين	
		بدون	معامل	بدون	معامل
الكربون المشع الكل	ت ٢/١ يوم	٣,٣	٠,٨	١,٠	٠,٧
	ت ٥/١ يوم	٧,٠	٦,١	٢,٨	١,٣
البول	ك ١٤ (%)	٢١,١	٤٨,٩	٥٠,٢	٦١,٩
البراز	ك ١٤ (%)	٣٩,٢	٣٠,٨	٣٦,٤	٣١,٥
الهواء (الزفير)	ك ١٤ (%)	٣,١	١,٨	٢,٩	١,٧
الكمية الكلية	ك ١٤ (%)	٦٣,٤	٨١,٥	٨٩,٥	٩٥,١
المخلفات في الأنسجة		ميكروجرام فيناليرات/جم وزن النسيج الطرى			
الدم		٠,٥٤	٠,٣٨	٠,١٣	٠,٠٥
الدهون		٠,٣٣	٠,٤٦	٠,٥٧	٠,٨٢
الشعر		٨,٣١	٠,٦٩	٥,٨٩	٢,٣٤
الجلد		١,٩٠	٠,٥٣	٠,٣٢	٠,١١
عتويات المعدة		٩,٣٧	٢,٣١	٠,٦٩	٠,٢٧

المشابهين . ويؤدي وجود مجموعة السيانو إلى تقليل عملية تمثيل البيروثروينز ، خاصة مع التركيزات العالية من وسيط التفاعل (١٠٠ مول) . ولقد ثبت أن مركبي الفينيروبانات والفيناليرات يحدث لهما تمثيل بالإنزيمات الأكسدة عند هذا التركيز بدرجة تفوق ما يحدث بالإنزيمات المحللة Esterases .

ولقد ثبت من دراسة السمية الخاصة بنواتج البيروثروينز على القتران أن معظم المثلثات ذات سمية منخفضة ، فيما عدا السيانيد ، والفينوكسي بتزويل سيانيد . وهذا الأخير ترجع خطورته لسرعة انقراض السيانيد منه . ولم تظهر سمية على الحيوانات من جراء معاملتها بمركبات الألفاسيانو بيروثروينز ، حيث لم يتأكد وجود علاقة بينهما وبين انقراض السيانيد ، حيث اقتصر الأعراض على التسمم العصبي وليس التنفسي ، ومن ثم يحدث تحول أو هدم سريع للسيانيد ، وتحول إلى ثيوسيانات ، كما في الجدول (٦-٨) .

جدول (٦ - ٨) : نواتج تحليل مركبات البيروثرويد .

Pyrethroid		Metabolites or degradation products	
Compound	Mg/kg	Compound	Mg/kg
[1R,trans]Fenothrin	>1500	[1R,trans]CA	98
[1R,cis]Fenothrin	>1500	[1R,cis]CA	600
[1RS,trans]Permethrin	>1000	[1R,trans]DichloroCA	210
[1RS,cis]Permethrin	1000	[1R,cis]DichloroCA	370
[1RS,trans]Cypermethrin	> 500	[1R,cis]DibromoCA	525
[1RS,cis]Cypermethrin	28	α-Isopropyl-4-chloro-phenylacetic acid	>500
Decamethrin	10	Phenoxybenzyl alcohol	575
[αRS]Fenpropanate	15	Phenoxybenzaldehyde	>500
[(±)αRS]Fenvalerate	> 500	Phenoxybenzoic acid	350
		Phenoxybenzoyl cyanide	22
		MCH	6

CA = حامض الكريزاتيمم ومشتقاته .

والجدول (٦-٩) يوضح اختلاف نوعية الأحماض الأمينية التي ترتبط مع نواتج تحليل البيروثرويد باختلاف نوع الحيوان المعامل .

جدول (٦ - ٩) : الأحماض الأمينية التي ترتبط مع نواتج تحليل البيروثرويد في الحيوانات المختلفة .

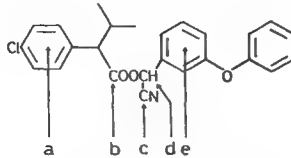
Pyrethroid	Species	Amino acids for conjugation of	
		Acid moiety	Phacid
trans-Fenothrin	Rat		gly
[αRS]Fenpropanate	Rat	none	gly
Permethrin isomers	Rat	none	gly
"	Cow	glut(trans)	glut, gly
"	Hen	taurine	none
"	Fly	gly, glut	glut, gly
"	Looper	serine, gly	gly
Cypermethrin isomers	Mouse	taurine	taurine
Decamethrin	Rat	gly	gly
"	Mouse	gly	taurine, gly
[(+)-αRS]Fenvalerate	Rat	none	gly

— المركبات الموجودة تحتها خط تتج بجدول حوالي ١٠٪ وبها مضاه واحد على الأول

— Gly = جلايسين Glut = جلوتاميك أسيد .

ومن المعروف أن البيروثرويد الجديدة ذات كفاءة عالية ضد الآفات الحشرية ، ولها درجة عالية من الثبات . ولقد تأتى ذلك عن طريق إحلال المجموعات الحساسة للانهيار الضوئى بأخرى تضمنى صفة الثبات على الجزيء . وإذا أخذ في الاعتبار أن عامل الأمان في هذه المركبات يرجع في المقام الأول لسرعة تحللها وقلة ثباتها ، ومن ثم فإن المركبات الثابتة نجح من ثباتها العالي في الثدييات ، وبذلك تسبب مشكلة كملاوثات للبيئة . ولتحقيق التوازن الأمر حماية مركب البيروثرويد من العوامل غير الحيوية ، ومن عمليات التحليل داخل الحشرات ، بينما تجنب المحافظة على سرعة تحلله داخل الثدييات ، وفي أنظمة البيئة المختلفة .

والشكل (٦-٨) يوضح كيفية وأماكن تعليم مواضع مختلفة في جزيء الفينفاليرات بالكربون المشع (ك ١٤) ، وتتبع مسارها داخل أجسام الحيوانات المعاملة ، بما يسهل من معرفة نواتج تمثيل ومسار المركب .



(a) Chlorophenyl ring label. (b) Co label,
(c) CN label. (d) ca label. (e) benzyl ring label

شكل (٦ - ٨) : أماكن التشعيع في جزيء الفينفاليرات .

ولقد اتضح أنه بمعاملة الفأر بجرعة واحدة من مييد الفينفاليرات الذي تم تعليمه بالكربون المشع عند مواضع في الشق الحامضي والكحولى ، وكذلك مجموعة السيانيد . وكانت الجرعات المستخدمة تتراوح من ٤,٢ إلى ٣٠ ملليج/كجم ، اتضح أن الكربون المشع للشقين الحامضي والكحولى تم إخراجهم تماماً من جسم الفئران الكبيرة والصغيرة ، بينما كانت مخلفاتهم في الأنسجة قليلة للغاية . ومن جهة أخرى .. فإن الكربون المشع الخاص بمجموعة السيانيد تم إخراجها ببطء ، بينما وجدت كميات كبيرة في الشعر والجلد ومحتويات المعدة . ولم تكن هناك اختلافات كبيرة بين كميات المخلفات التي خرجت من الجسم ، وكذلك نصف فترة الحياة البيولوجية والمخلفات التي ظلت في الأنسجة بين المشابهات المختبرة ، وكذلك بين الذكور والإناث .

وتحدث عمليات التمثيل للفينفاليرات ومشابهاته عن طريق الأكسدة في المواضع ٤,٢ حلقة الفينوكسي الخاصة بالكحول ولأماكن الكربون (٣) والكربون (٢) الخاصة بالشق الحامضي ، وكذلك كسر لرابطة الإستر وتحويل مجموعة السيانيد إلى ثيوسيانات ، وثاني أكسيد الكربون ، وارتباط الأحماض الكربوكسيلية والفيتولات الناتجة مع حامض الجلوكورونيك ، والكبريتيك ، أو الأحماض الأمينية الأخرى .

ولقد أدت المسبقة بأسبوعين بجرعة مقدارها ٥٠٠ جزء في المليون فينفاليرات غير مشع إلى إزالة كاملة للكربون المشع من جسم الحيوان ، كما كانت كمية المخلفات في الأنسجة منخفضة ، بالمقارنة بتلك الحيوانات التي لم تتعرض للمعاملة المسبقة . وبالرغم من عدم وجود اختلافات معنوية في طبيعة وكمية نواتج التمثيل بين جنسَي الحيوانات ، إلا أنه سجلت بعض الاختلافات الواضحة ،

وعلى سبيل المثال : حدث ارتباط للـ ٣ فينوكسى بنزويك آسيد مع التورين في الفئران الكبيرة ، بينما لم يحدث ذلك في الفئران الصغيرة .

والشكل (٦-٩) يوضح مسار تمثيل الفينيفاليرات في الفئران الكبيرة والصغيرة .

ولقد درس مآل تمثيل الفينيفاليرات وأحد مشابهاه (S) في نباتات الفول تحت ظروف المعمل عن طريق معاملة سطح الورقة بالمركب بمعدل ١٠ ميكروجرام لكل ورقة . وقد اختص كلا المركبين بنفس النظام ، حيث تراوحت نصف فترة الحياة بين ١٤ يوماً على أوراق الفول .

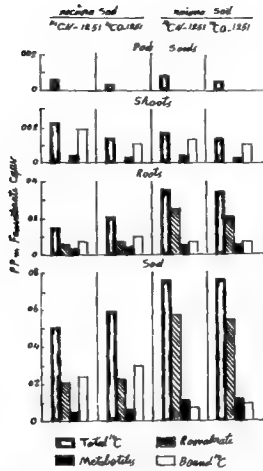
ولقد ثبت كذلك أن كميات قليلة جداً من الكربون المشع لجزء الفينيفاليرات ينتقل بعيداً عن مكان المعاملة ، كما يتضح من الشكل (٦-١٠) .



شكل (٦ - ١٠) : انتقال ميد الفينيفاليرات المشع من مكان المعاملة في الأوراق البتات .

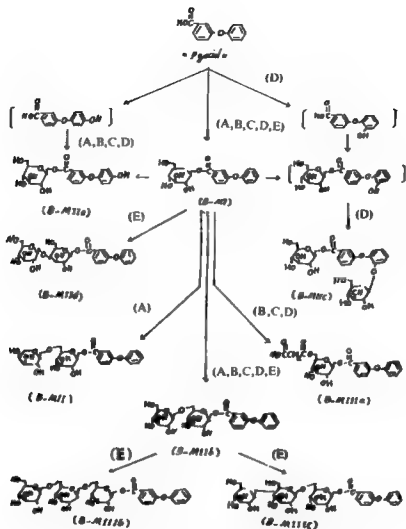
ويحدث في النباتات فقد لمجموعات الكربوكسيل من جزء الفينيفاليرات ، وكسر لرابطة الإستر ، وتحلل مائي لمجموعة السيانيد ، وتحويلها إلى كئيد ٢ ومجموعة الكربوكسيل ك الأيد ، وكذلك تحدث هيدروكسلة في المواضع ٢، ٤ للفينوكسى ، ويتحول الشق الكحول إلى ٣ فينوكسى بنزول كحول ، وكذلك حامض ٣ فينوكسى بنزويك ، وبعد ذلك يحدث ارتباط لأحماض الكربوكسيل الناتجة والكحولات مع السكريات .

والشكل (٦-١١) يوضح مسار تمثيل الفينيفاليرات في نباتات الفول .



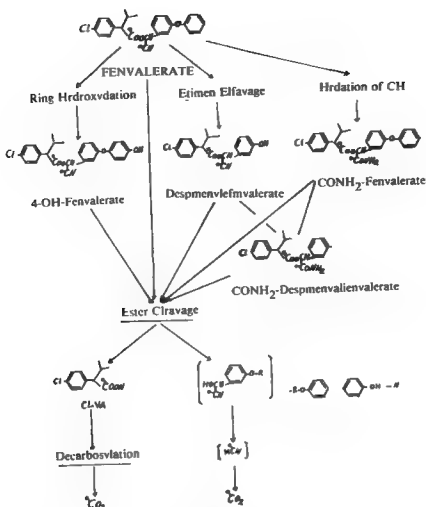
شكل (٦ - ١٢) : انتقال وتوزيع الكربون المشع في نباتات الفول بعد ٣٠ يوم من الشغل في الأرض المعاملة بالفيثالراث المشع عند مجموعة السانيد بمعدل جزء واحد في المليون .

والشكل (٦-١٣) يوضح مسارات تمثيل PB acid في مختلف النباتات .



Cotton(A), Cucumber(B), Cabbaga(C), Snap beans(D), Tomato(E)

شكل (٩ - ١٣) : مسار تحمیل PB acid في مختلف النباتات .



شكل (٦ - ١٤) : مسار الفينفاليرات في الأراضي .

والجدول (٦ - ١٠) يوضح تحرك الفينفاليرات المشمع في أنواع مختلفة من الأراضي . ولقد اتضح من دراسة تمثيل مركب البيرمثرين في التربة أن مشابه الترانس يتحلل بسرعة عن المشابه سيس ، وتحدث لكلا المشابهين تفاعلات التحلل المائي والأكسدة ، ويتوالى حدوث التمثيل للشقوق الحامضية والكحولية ، وينتج ثاني أكسيد الكربون . وبالنسبة لمركب الفينبروبانات في الأراضي يحدث له تحلل مائي عند رابطة الإستر ومجموعة السيانو . والأخيرة تنتج مشتقات أميدية ، ومشتقات حامض الكربوكسيليك . وعندما عوملت التربة بمركب الفينفاليرات بمعدل جزء واحد في المليون على درجة ٢٥ + ٥°م في الظلام تحت الظروف الهوائية ، فإن المركب ينهار تدريجياً . وقدرت نصف فترة الحياة بـ ١٥ يوماً إلى ٣ أشهر مع المركب الأصل ومشابهه . وكان معدل الانهيار بطيئاً تحت الظروف اللاهوائية . ويحدث الانهيار بصعوبة في الأرض المعقمة ، كما يحدث الانهيار في التربة بعد تفاعلات ، منها : انقسام رابطة الإستر ، وانقسام الدايفينيل إيثر ، وحدث هيدروكسلة وهدرجة لمجموعة السيانيد ، وتحولها إلى كينيد ٢ . ونواتج التمثيل من هذه التفاعلات ليست لها صفة النبات في التربة ، حيث تنهار بعد ذلك وتحول إلى ثاني أكسيد الكربون . ويحدث انهيار سريع للفينفاليرات في مزارع بكتريا التربة والفطريات ، وينتج نفس المشتقات التي حدثت في الأراضي المكشوفة تحت الظروف الهوائية .

جدول (٦ - ١٠) : تحرك الفينفاليرات في الأراضي .

كمية الكربون المشع من الفينفاليرات (%)								
بدون تحضين								منطقة التحليل
٣٠ يومًا من التحضين								
تربة (١)	تربة (٢)	تربة (٣)	تربة (٤)	تربة (١)	تربة (٢)	تربة (٣)	تربة (٤)	
السيانيد				السيانيد				
٩٤,١	٩٣,١	٩٦,٢	٨٢,٦	٥٢,٧	٦٤,٨	٧٠,١	٥٦,٨	التربة المعاملة
٠,٣	٠,٢	٠,٣	٢,٧	—	١,٧	٠,٢	٠,٧	صفر - ٥ سم
—	—	—	١,٦	—	١,١	—	٠,٧	٥ - ١٠ سم
—	—	—	١,٤	—	٠,٧	—	٠,٦	١٠ - ١٥ سم
—	—	—	١,٦	—	٠,٣	—	٠,٥	١٥ - ٢٠ سم
—	—	٠,٥	٠,٦	—	٠,٤	٠,٦	١,٢	الترشح
٩٤,٤	٩٣,٣	٩٦,٩	٩٠,٥	٥٢,٧	٦٩,٠	٧٠,٩	٦٠,٥	الكمية الكلية

ومن الصعب غسل الفينفاليرات من التربة بالماء ، حيث يمكن تحريكه لمسافة بسيطة في الأرض الرملية بخلاف ناتج تمثيل واحد أمكن غسله ، وهو ٣ (٤ - كلوروفينيل) أيزوفالريك أسيد .
والشكل (٦-١٥) يوضح انهيار الفينفاليرات المشع في مجموعة السيانيد في نوعين من الأراضي تحت ظروف الري العادية .

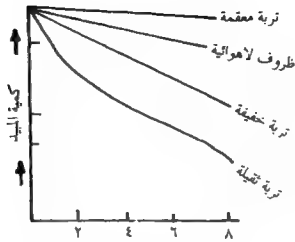
Photodegradation

سابعاً : الانهيار الضوئي للبيريثينات المتحللة

Thin Film

(أ) الانهيار في حالة الفيلم الرقيق

ثبت من الدراسات التي أجريت على مختلف البيريثينات حدوث انهيار فقد بالتطايير . أما التحول ، فيختلف مساره تبعاً للشق الكحولي . وتراوح فترة التعرض للضوء ، والتي تسبب فقدًا بنسبة ٩٠٪ من الكمية الأصلية من ٠,٢ إلى ١٦ ساعة حسب نوع المركب ، وهذا يشير إلى



شكل (٦ - ١٥) : إنبات القينفاليراث في الأراضي .

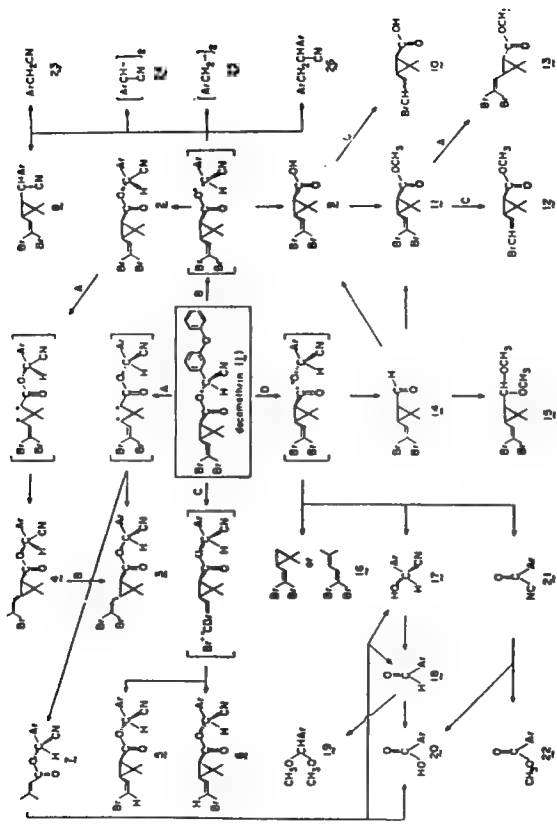
السرعة الشديدة للانحيار ، بينما يمثل الانحيار الضوئي للشق الحامضي في أكسدة مجموعة الميثائل للمشابه الترانس ، منتجاً مشتقات كحولية وألدهيدية ، وأخرى خاصة بحامض الكربوكسيليك ، وكذلك أكسدة الرابطة الزوجية للأيزوبيوتينيل ، وتحويلها إلى مشتقات كيتونية ، علاوة على كسر هذه الرابطة الزوجية ، منتجاً إسترات الترانس حامض الكربونيك شكل (٦-١٦) .

ولقد قورن معدل الانحيار الضوئي للبيرثرين بالمقارنة مع الريمثرين والبيوريسمثرين . وقد حدث تحت الظروف الداخلية ٥٠٪ فقد للبيرثرينات المحتوية على كحول ٥ - بنزيل ٣ - فيوريل ميثائل خلال ٤ - ٦ ساعات ، بينما ظل الريمثرين ثابتاً لمدة ٣ أسابيع . وفي ضوء الشمس خارج المباني ظل البيوريسمثرين ثابتاً لمدة ١ - ٢ ساعة ، بالمقارنة بأربعة أيام في حالة الريمثرين . ومن هذا استنتج أن ثبات الريمثرين يعادل من ١ - ١٠٠ ضعف ، مثل ثبات البيرثرينات الأخرى محل الدراسة .

Photodegradation

(ب) الانحيار الضوئي في الماء

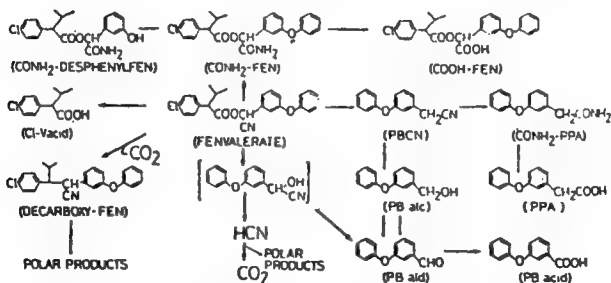
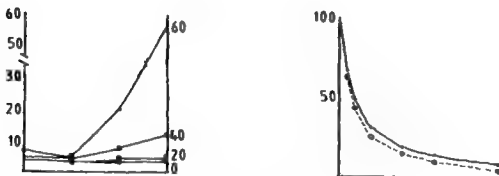
في بعض الأحيان أمكن الكشف عن البيرثرينات المخلفة التي تستخدم في مكافحة الآفات الزراعية في اليبثات المائية ، كالأنهار ، والبحار ، والبحيرات ، وهذا يتأق من تساقطها مباشرة بعد الانتشار خلال التطبيق ، أو يحدث غسيل للجزيئات التي تبخرت في الهواء بواسطة ماء المطر . وعندما تصل البيرثرينات إلى الماء ، فإنها تختفي بسرعة بالتفاعلات الضوئية في ضوء الشمس ، وكذلك عن طريق التحلل المائي والتمثيل بفعل الكائنات الدقيقة أو الادمصاص على حبيبات التربة أو المواد المعلقة في الماء ، ومن ثم تمثل عمليات الانحيار الضوئي في الماء مفتاح تخليص اليبثات المائية من هذه المركبات ، مما شجع على دراستها بعناية كبيرة .



شكل (٦-١٩) : الأهماء العروق البورنيات الخطلة .

ولقد اتضح من التجارب المعملية فقد ٢٥٪ من مركب الريمثرين في الماء عند تعرضه للإشعاع لمدة ٦٠ دقيقة ، بينما لم يفقد سوى ١٠٪ في الظلام ، ونتج عن التفسير مركبات التراس أيوكسي ريمثرين .

أما الدراسة المقارنة للانبهار الضوئي لبعض البيروثينات في المحاليل المائية ، فقد أسفرت عن النتائج التالية : دلتا ثمانية سيمثرين بيرمثرين فينثاليورات . ولقد تراوحت نصف فترة حياة الفينثاليورات من ٤ أيام في الصيف إلى ١٣ - ١٥ يوماً في الشتاء ، تبعاً لاختلاف شدة الضوء في الفصلين . ولم تنشط التفاعلات الضوئية لهذا المركب في المحاليل في وجود الأسيتون أو المواد الموجودة طبيعياً في مياه النهر أو البحر . ويختلف معدل التحلل الضوئي على الأعماق المختلفة كما في الشكل (٦-١٧) .

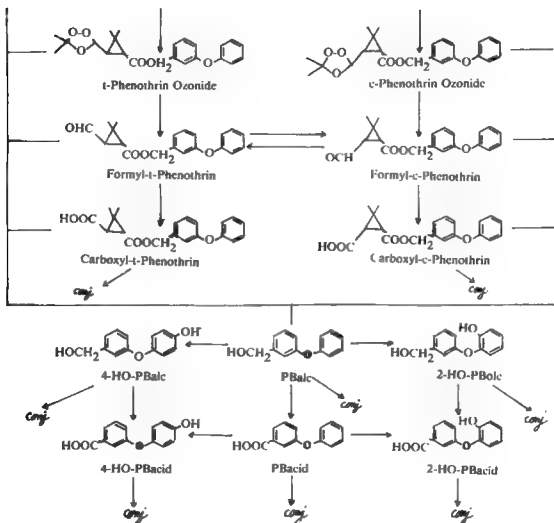


شكل (٦ - ١٧) : بعض العوامل المؤثرة على انهيار الفينثاليورات في الماء ولسارات التحلل .

Degradation on plant Surfaces

(ج) الانحيار على السطوح النباتية

يدخل هذا السلوك ضمن تفاعلات التحلل ، ويسبق التفاعل الضوئي التحلل لأي مركب بيروكسيد ، ففي مركب الفينوثرين المشمع (ك ١٤) يحدث له تحلل أوزوني عند الرابطة الزوجية للأيزوبيوتينيل بفعل الهواء وضوء الشمس . وتكون طول فترة حياة المركب الأوزوني الناتج قصيرة جداً ، حيث تحلل بسرعة وتعطى مشتقات الفورميل والكربوكسى فينوثرين ، والتي يحدث لها تحلل بالتحلل المائي لرابطة الإستر والهيدروكسلة في المواضع ٢،٤ على الشق الفينوكسى ، وكذلك أكسدة كمحولات البنزيل إلى أحماض البنزويك .. والشكل (٦-١٨) يوضح مسار تحلل الفينوثرين داخل وخارج النباتات .



شكل (٦ - ١٨) : مسار تحلل الفينوثرين داخل وخارج النباتات .

ولقد اتضح من الدراسات المقارنة لثبات البيروثينات الخلفة شدة ثبات الفينغاليات ، بالمقارنة بالبيرمثرين ، والسيبرمثرين ، والدلتامثرين ، وذلك يرجع إلى قلة تطاير الفينغاليات من على أسطح الأوراق النباتية المعاملة ، كما أنه يقاوم التحلل الضوئي بدرجة تفوق المركبات الأخرى . ويظل معظم الفينغاليات على الصورة الأصلية بدون التحول إلى المشابهات ، كما في البيرومثرين ، والسيبرمثرين . وهنا يرجع إلى عدم وجود الذرات الحساسة للضوء في حالة حلقة البروبان الحلقي .

Degradation on Soil

(د) الانهيار على سطح التربة

من المؤكد حدوث تساقط لجزيئات محلول الرش المحتوى على أحد البيروثينات الخلفة على سطح التربة خلال التطبيق ، وكذلك بعد تساقط المطر بما يحمله من ذرات الغبار العالق عليها المبيد ، وفي معظم الحالات تدمص هذه المركبات على سطح التربة ، ومن ثم تصبح ذات حساسية عالية للانهيار الضوئي وفي متناوله . ويتوقف معدل الانهيار الضوئي على عوامل متعددة ، منها نوع التربة ، كما كان مشتق كـ ٢ - ٣ - فينغاليات هو الشائع (٣٠٪) ، وهو ينتج من هدرجة مجموعة السيانيد وتحولها إلى كـ ٢ - ٣ بد ٢ بمساعدة ضوء الشمس . وهذا يختلف تمامًا عما يحدث من انهيار ضوئي في الماء ، حيث كان ديكربوكسي فينغاليات (٢٠٪) ، والمشتق المعروف PB acid (٤٣٪) ، والـ CL-Vacid (٥٨٪) من أكثر المركبات تكوينًا في هذا الوسط . ويزداد معدل ارتباط البيروثينات بزيادة محتوى التربة من المواد العضوية .

ثامنا : تفاعلات التفاعلات الضوئية للبيروثينات

Mechanisms of photodegradation

Cis- trans isomerization

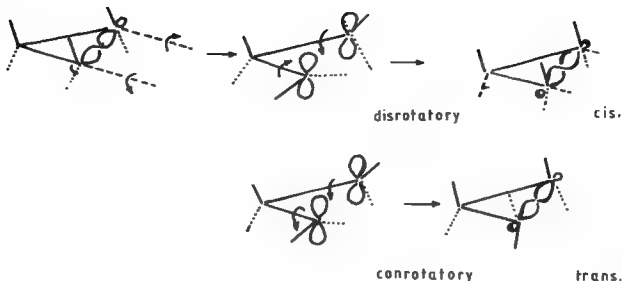
(أ) تكوين مشابهات سيس و ترانس

وهذه من التفاعلات الأساسية لحلقة البروبان . وينشط هذا التفاعل بوجود الأيزوبيوتيرفينون ، بينما يبطئ بمادة البيريرلين ، وكذلك ١ ، ٣ - سيكلو هكساديين . ويزداد معدل التفاعل الضوئي في الماء ، ثم الإيثانول ، ثم الميثانول . ويحدث فتح حلقة البروبان فيما يعرف بالـ Disrotatory ، وتعطى المشابهات سيس وترانس إذا حدث دمج للإلكترونات (أ) في Disrotatory ، أو Conrotatory على التوالي . وتحدث هجرة لأحد الإلكترونات في المكون الوسيط إلى أكسجين الكربونيل ؛ مما يعطى الألفا - لاكتون بعد التكوين الحلقى Cyclization . وفي بعض الأحيان ينتج الوسيط مشتقات الفينيل بالانحطار . (شكل (٦ - ١٩) .

(ب) Epimerization at the benzyl carbon تكوين المشابهات .

(ج) فقد الكربوكسيل الخاص برابطة الإستر .

(د) فقد الكربنة الخاصة برابطة الإستر .



شكل (٦ - ١٩) : تكوين المشابهات لمركب الفينيليرات وتكوين الحلقة .

(هـ) فقد الهالوجينات بالاختزال .

(و) هناك تفاعلات أخرى ، مثل الأكسدة ، وتكوين المشتقات الأوزونية .

ولقد درست التأثيرات السامة لنواتج الانحياز الضوئي لمركب الفينيليرات عن طريق حقن الفئران البيضاء . واتضح من النتائج أن مركبين فقط من تلك التي تنتج من الانحياز الضوئي ذات سمية تفوق المركب الأصلي ، وهما : البنزويل سيانيد ، والبنزويل سيانيد . ولم تظهر جميع المركبات الناتجة مقدرة على إحداث الطفرات ، كما في الجدول (٦-١١) .

Licence situation

تاسعاً : موقف تداول المركبات بين الشركات

تقوم شركة Sumitomo بإنتاج مركب السوميسيدين (Fenvalerate) . وهذا المركب خاص بها فقط . ولقد أعطت حق التصريح بتداول المركب لشركة Shell Chemical داخل الولايات المتحدة الأمريكية ، ولشركة Chemical Shell International لبقية الدول الأمريكية ، ماعدا البرازيل والأرجنتين . وللشركة الأم حق تسويق المركب في العديد من الدول ، خاصة جنوب شرق آسيا ، وغيرها من الأسواق العالمية . أما فيما يتعلق بمركبات NRDC ، وهي تعني National Research and development Cor-Poration ، أي المنظمة التي تعطي حق تسويق البيرثرينات التابعة لها للشركات المختلفة . وكان التصريح الأول ممنوحاً للشركات : Sumitomo, Mitchell Cotts, S.B. Penick welcome

Foundation, FMC, Roussel uclaf

ولقد قامت شركة ICI الأمريكية بشراء هذا الترخيص من شركة B.Penick ، ثم أعطت الشركتان الأولى والثانية هذا الترخيص للـ ICI وشل ، وفيما يلي المناطق المرخص فيها لكل شركة بتداول

جدول (٦ - ١١) : مقدرة نواتج الانهيار الضوئي للفينيفاليرات على احداث الطفرات .

المركب	الجرعة النصفية القاتلة للقران	التأثير الطفرى
Fenvalerate	أكثر من ٥٠٠	صالب
decarboxy- Fenvalerate	أكثر من ٥٠٠	صالب
P Benzoyl cyanide	٢٢	صالب
P Bacid	أكثر من ٥٠٠	
P Balc	أكثر من ٥٠٠	
P Bald	أكثر من ٥٠٠	
P Benzyl cyanide	١٠٥	
d- Vacid	أكثر من ٥٠٠	

مركبات الـ NRDC :

ICI	كل العالم ماعدا اليابان
Shell	كل العالم ماعدا أمريكا واليابان
Roussel Uclaf	أمريكا اللاتينية - دول السوق الأوروبية (٦ دول) - الدول الأفريقي (ماعدا الناطقة بالإنجليزية) - آسيا (ماعدا اليابان) - أستراليا - نيوزيلندا - شرق أوروبا .
FMC	شمال ووسط وجنوب أمريكا
Sumitomo	اليابان

جدول (٦ - ١٢) يوضح إحصائية عن حجم السوق الخاص بالبيرثرينات المختلفة ، بالمقارنة مع المجموعات الأخرى (عن Wood Machenzie & Co. ١٩٨٣ ، ١٩٨٤ ، ١٩٨٥) .

جدول (٦ - ١٢) : إحصائية عن حجم السوق الخاص باليرثينات الخلفة بالمقارنة مع المجموعات الأخرى .

مجموعات المبيدات					
١٩٨٢	١٩٨٣	١٩٨٤	مليون دولار %	مليون دولار %	مليون دولار %
٥٠٠	١١,٥	٦٨٠	١٥,٦	٩٠٠	٢٠,٥
١٦٥٠	٣٧,٩	١٦٤٠	٣٧,٦	١٦٥٠	٣٧,٥
٦٥٠	١٤,٩	٥٦٠	١٢,٨	٤٧٥	١٠,٨
١١٥٠	٢٦,٤	١١٠٠	٢٥,٢	٩٥٠	٢١,٦
٤٠٠	٩,٣	٣٨٠	٨,٨	٤٢٥	٩,٦
الحجم الكلي للسوق ٤٣٥٠	١٠٠,٠	٤٣٦٠	١٠٠,٠	٤٤٠٠	١٠٠,٠

ومن هذا يتضح تعاضد الدور الذي تلعبه اليرثينات الخلفة في مجال مكافحة الآفات ، حيث تأتي في المرتبة الثانية بعد المبيدات الفوسفورية العضوية .

والجدول (٦ - ١٣) : يوضح حجم السوق الخاص بأهم اليرثينات الخلفة (بالطن) .

جدول (٦ - ١٣) : حجم السوق الخاص بأهم اليرثينات الخلفة (بالطن) .

اليرثينات الخلفة	١٩٨٢	١٩٨٣	١٩٨٤
فيناليرات (سوميديين)	٨٨٩	١٢٦٠	١٦٧٠
دلتامثرين (ديسيز)	١١٥	٢١٠	٢٧٨
سيبرمثرين (سيمبوش)	٣٤٠	٥٢٨	٦٩٨
بيرمثرين (أمبوش)	٦٥٠	٦٠٠	٧٩٣
مركبات أخرى (يرثينات)	٢٨	٦٣	٨٤
الحجم الكلي للسوق	٢٠٢٢	٢٦٦١	٣٥٢٣

من هذا يتضح أن ميد الفينغاليات من أكثر البيرثينات المخلفة استخداماً و ٥٠.٥٠ ألف سد ١٩٨٢ وحتى ١٩٨٤ . ويمتقد أن كميته بدأت في التناقص الآن نتيجة لنقص الكمية التي تستخدمها الصين في مكافحة آفات القطن ، ويلي ذلك مركب البيرميثريس ، و بيرميثين . و تأتي أقلها مركب اللثامثرين .

جدول (٦-١٤) يوضح التوزيع الجغرافي لاستخدام البيرثينات المخلفة في مكافحة الآفات (ر ع)
Wood Machenzie & Co. ١٩٨٣ ، ١٩٨٤ و مارس ١٩٨٥) .

جدول (٦ - ١٤) : التوزيع الجغرافي لاستخدام البيرثينات المخلفة في مكافحة الآفات

المنطقة	١٩٨٢		١٩٨٣		١٩٨٤	
	مليون دولار	%	مليون دولار	%	مليون دولار	%
أمريكا الشمالية	١٤٠	٢٨	١٢٥	٢٨,٤	١٥٠	١٦,٧
أمريكا الوسطى	٣٠	٦	٥٠	١١,٤	٦٠	٦,٧
أمريكا الجنوبية	٦٠	١٢	٦٥	١٤,٦	٨٠	٨,٩
عرب أوروبا	٥٥	١١	٧٥	١٦,٠	١٠٠	١١,٩
شرق أوروبا	٣٥	٧	٦٠	١٣,٨	١٢٥	١٣,٩
أفريقيا	٧٥	١٥	٧٥	١٦,٠	٧٨	٨,٧
الشرق الأوسط	٢٥	٥	٣٠	٦,٤	٣٥	٣,٩
الشرق الأقصى	٧٠	١٤	١٩٠	٢٧,٩	٢٨٠	٣١,١
أستراليا	١٠	٢٠	١٠	٢,٥	١٢	١,٣
لكمية الكلية	٥٠٠	١٠٠	٦٨٠	١٠٠	٩٠٠	١٠٠

من هنا يتضح أن منطقة الشرق الأقصى من أكثر البلدان استخداماً للبيرثينات المخلفة في مكافحة الآفات الحشرية ، تليها دول أمريكا الشمالية ، ثم شرق أوروبا ، بينما لا تزيد معدلات استهلاك هذه المركبات في منطقة الشرق الأوسط عن ٥٠٪ . ويلاحظ كذلك إنه - كاتجاه عام - يزداد معدل استهلاك البيرثينات عاماً بعد آخر . وتساوى دول أمريكا الجنوبية وغرب أوروبا وأفريقيا في معدلات الاستهلاك .

القسم الرابع

سمية المبيدات على الحشرات والإنسان

الفصل الأول : أهم العوائق التي تعترض دخول المبيدات داخل جسم الحشرات .

الفصل الثاني : بعض المعلومات الأساسية المتعلقة بسمية المبيدات على الحشرات والتدييات .

الفصل الثالث : فارماكولوجيا الأعصاب في الحشرات .

الفصل الرابع : طرق التأثير والسمية النوعية للمبيدات .

الفصل الخامس : التأثير السمي العصبي المتأخر لبعض المبيدات الفوسفورية العضوية

الفصل السادس : التأثيرات الطفرية لمبيدات الآفات .

الفصل السابع : الاحتياطات الوقائية من خطر التسمم بالمبيدات .

الفصل الثامن : تمثيل مبيدات الآفات .

الفصل الأول

أهم العوائق التي تعترض دخول
المبيدات داخل جسم الحشرات

أولاً : نبذة تاريخية ، وأهم المجموعات الرئيسية .

ثانياً : حساسية الحشرات لدخول السموم .

الفصل الأول

أهم العوائق التي تعترض دخول المبيدات داخل جسم الحشرات

أولاً : نبذة تاريخية ، وأهم المجموعات الرئيسية

History and General Grouping

في سبيل محافظة الإنسان على بيئته قام باستنباط العديد من الكيماويات المقيدة خاصة المبيدات الحشرية^١ التي ظهرت في التطبيق لمكافحة الآفات الضارة باستخدام المواد الموجودة فعلاً ، مثل : المركبات الزرنيخية ، والزيوت البترولية ، والمركبات النباتية (بيكوتين — بيرثرين — روتينون) . ومن أول المركبات العضوية المصنعة التي استخدمت بدرجة كبيرة نسبياً مركبات الداي نيترو ، والثيوسيانات . ومن أول الاكتشافات التخليقية مركب الد.د.ت عام ١٨٧٤ في سويسرا . ولم تعرف صفاته الإبادية إلا عام ١٩٣٩ . ولقد أحدث هذا الكشف ثورة في مجال الآفات ، وتلا ذلك الكشف — وبسرعة عن المبيدات الحشرية الأيدروكربونية ، مثل : الـ BHC ، والتوكسافين ، والكلوردين ، والألدرين ، والديلدرين . وفي ألمانيا العربية قام العالم جرهارد شرادر — وهو أحد العلماء البارزين في الكيمياء — باكتشاف أساس المبيدات الحشرية الفوسفورية التي حققت الرقم القياسي في العدد والاستخدام في مجال مكافحة الآفات . ومن أشهر المركبات : الماراثيون ، والسيستوكس ، والملاثيون ، والـ EPN ، والديازينون ، والـ DDPV وغيرها . وتلى ذلك الكشف عن مجموعة الكاربامات ، وهي مشتقات للسهم الألكيلودي المشهور بالاسم الفيزوستجمين ، أو الأيزيرين الذي تم الكشف عنه بواسطة شركة جييجي عام ١٩٤٧ . ولقد اكتشفت البيرثرينات المصنعة في اليابان منذ ١٩٤٩ ، حيث خلق المركب الليثرين ، وتوالى الكشف عن العديد من المركبات حتى الآن .

وجداول (١ - ١) يوضح أهم مجموعات المبيدات الحشرية والأكاروسية .

ويرى العالم الياباني Fumio Matsumura في كتابه بعنوان « Toxicology of Insecticides » الذي ظهرت الطبعة الأولى منه عام ١٩٧٥ أن هذا التقسيم يختلف عن التقسيمات الأخرى المعروفة للعلماء Kenage ١٩٦٣ ، و Thomson ١٩٦٤ ، و Brown ١٩٥١ ، و Metcalf ١٩٥٥ وغيرهم الذين قسموا المبيدات

جدول (١ - ١) : أهم مجموعات الميـدات الحـشـرة والأكاروسية .

المبيدات المعضوية الخلقية	مجموعة الأليـدروكربونات الكلونية	مشتقات الـ د. د. ت — سادس كلورو البنزين — المبيدات الكلونية الخلقية (الدرين — ديلدرين)
	مجموعة الكاربامات	النافثيل — الفينيل — الخلقية غير المتأثلة — الأوكسيمات
	مجموعة البيرثرينات المصنعة	الفينفاليـرات — السيـرـمـثـرين — الدلتامـثـرين
	مجموعة الثيوسيانات	
	مجموعة النيتروفيـنولات	
	مجموعة الفلور المعضوية	الفلورأسيتات
	مجموعة السلفونات — السلفيد — السلفون	
	مجموعة مواد التدخين	بروميد الميثايل
المبيدات غير المعضوية الخلقية	مجموعة الزرنيخ — مجموعة الفلور مجموعة الزئبق	
المبيدات المعضوية الطبيعية	المركبات ذات الأصل النباتي	النيكوتينويدز — البيرثرويلز — الروتينويدز
	المركبات الميكروبية	التوكسينات المضادات الحيوية

إلى مجموعات على أساس التركيب الكيميائي والمصدر، حيث إنه من وجهة نظر التطبيق يجب أن يدخل تحت نطاق المبيدات الحشرية والمنشطات، والمعمقات الكيميائية، والمهرمونات، والمواد الطاردة والحاذة. وسيرد ذكر ذلك بالتفصيل فيما بعد. والتقسيم الشائع الآن مبنى على أساس كيفية إحداث التأثير السام «Mode of action». ومن أكثر الأوصاف التي يستخدمها البيولوجيون في وصف المبيدات الحشرية أو تصنيفها ما يلي: (١) المبيدات ذات التأثير باللامسة «Contact»، وعادة تسبقها كلمة ذات التأثير الباقى «Residual» في حالة استخدامها على الأسطح أو الحوائط التي تمشى عليها الحشرات (٢)، المبيدات المعدية «Stomach»، حيث تموت الحشرات بعد تناولها للأوراق النباتية المعاملة بها (٣)، والمبيدات الجهازية «Systemic» التي تنفذ داخل الأنسجة النباتية، وتسرى في العصارة، وتقتل الحشرات ذات أجزاء الفم الناقب الماص التي تتغذى على الأجزاء التي عولمت، أو غيرها من الأجزاء التي لم تعامل مباشرة، ولكن وصل إليها المبيد بالريان في العصارة.

وفي نفس الاتجاه يفرق المشتغلون بالكيمياء الحيوية بين أنواع مختلفة من الخلل في النظام الحيوى للحشرات التي عولمت بالمبيدات، والتي أدت إلى ظهور أعراض التسمم المختلفة، فبعض المركبات تمنع حدوث البناء الصوبى في النباتات، والبعض الآخر يثبط الإنزيمات الخاصة بالفسفرة التأكسدية، أو الإنزيمات التي تحلل الأستاتيل كولين. وليست هناك حدود فاصلة محددة بين هذه التقسيمات، فحين التأثير الملامس والجهازى تناسق في المفهوم، ومع هذا يشير الاصطلاح «جهازى» إلى سلوك المركب في أنسجة النبات أو الحيوان العائل، بينما يشير «اللامس» إلى طريقة دخول المبيد في جسم الآفة الحشرية.

ومن هنا ظهرت مجموعة من المركبات ذات المقدرة العالية على الانتشار «Diffusion». والاختلاف هنا ليس في كيفية التأثير على الموضع المتخصص في الحشرة، ولكن في وسيلة الانتقال من مكان المعاملة حتى الهدف. وتوصف هذه المبيدات بأنها ذات فعل بخارى «Vapour action» وهذا الوصف مضلل، لأن التأثير لا يحدث من وجود المبيد على الحالة الغازية، ولكن المركب يصل من مكان المعاملة حتى الهدف في حالة أبخرة. ولا يوجد مبيد يمكن أن يطلق عليه معدى أو ملامس إجبارى، لأن المبيد الحشرى قد يصل للأنسجة الحساسة والحيوية عن طريق جدار الجسم، أو الرسغ، أو القناة الهضمية، أو على صورة أبخرة خلال القصبة الهوائية. وأى هذه الطرق يلعب دوراً أكثر أهمية يتوقف على الظروف السائدة، مثل: مكان وجود وسلوك الآفة، ومكان وجود العائل، وطريقة المعاملة.

ومن أكثر التقسيمات قبولاً في حالة المبيدات الحشرية والفطرية تحت الأقسام التالية: «المتطايرة Volatile»، والمواد المتخلطة السطحية «Superficial»، وكذلك «الجهازية Systemic»، وفي حالة المبيدات الخاصة بالخشائش تقسم إلى «المبيدات الملامسة Contact» و«الجهازية Systemic».

تقسيم المبيدات الحشرية على أساس طريقة إحداث التأثير السام Mode of action

قام العالم « براون Brown » عام ١٩٥١ بتقسيم المبيدات الحشرية إلى خمس مجاميع تبعاً لكيفية إحداث الأثر السام ، وهي : (١) السموم الطبيعية Physical poisons التي تؤثر بطبيعتها دون أية تفاعلات كيميائية ، مثل الزيوت ، والمساحيق الحاملة (٢) ، والسموم البروتوبلازمية Protoplasmic poisons التي تعمل على بروتين الخلايا ، وتسبب ترسيبه ، مثل : أملاح المعادن الثقيلة (٣) ، والسموم التنفسية Respiratory poisons التي تؤثر على الجهاز التنفسي وإنزيمات التنفس ، مثل : غاز برومور الميثائل (٤) ، والسموم العصبية Nerve Poisons التي تؤثر على الجهاز العصبي ، مثل المبيدات الفوسفورية العضوية ، وأخيراً السموم ذات التأثيرات المتعددة . ولقد وضع العالم « Matsumura » المواد المثبطة لعمليات التنشيط والمواد النشطة عصبياً كأكثر مجموعتين في المبيدات الحشرية الحديثة . ويجب أن يكون معلوماً أن أى مركب له أكثر من فعل أو مكان للتأثير . ومن الصعوبة بمكان تحديد الموقع الأول الذي يتأثر بالمبيد . وقد يحدث الموت لسبب آخر بخلاف التأثير على الموقع المتخصص . وعلى سبيل المثال .. فإن برقات البعوض التي تتعرض لأى مبيد حشري تموت بفعل نقص الأكسجين لعدم مقدرتها على الوصول لسطح الماء ، ومن ثم يصعب التنفس ، بينما الفعل الرئيسي للمبيد يكون عن طريق تثبيط نشاط إنزيم الأستاييل كولين إستريز ، أو أى تأثيرات تعوق حركة الحشرة .. وجدول (١-٢) يتناول أحد التقسيمات المبنية على أساس طريقة التأثير السام :

تقسيم المبيدات الحشرية على أساس طريقة دخول جسم الحشرة

قام براون Brown (١٩٥١) بتقسيم المبيدات الحشرية تبعاً لطريقة دخولها جسم الحشرة إلى ثلاث مجاميع هي (١) : السموم المعدية Stomach Poisons التي تدخل عن طريق الفم وتؤثر على الأمعاء الوسطى للحشرة ، وهذه يمكنها التخلص من السم بعدة وسائل منها : الامتناع عن الأكل بعد تمييز وجود السم بالطعم أو الرائحة ، أو إخراج السم أو تقيؤه أو حجزه في الفشاء المغلف للغذاء في الأمعاء الوسطى (٢) . والسموم بالملامسة Contact poisons ، وتحدث تأثيرها السام بعد نفاذها ولكن على الصورة الغازية عن طريق الفتحات التنفسية . وقد يضيف البعض لهذا التقسيم الأيروسولات Aerosoles . ولقد سبق تناول الفرق بينها وبين المدخنات ، وكذلك المبيدات الجهازية التي تسرى في عصاره النباتات .

وهناك تقسيم على أساس التركيب الكيميائي إلى (١) : المبيدات غير العضوية (٢) . المشتقات البترولية والزيوت (٣) . المبيدات ذات الأصل النباتي (٤) . المبيدات العضوية المصنعة الكلورينية ، والفوسفورية ، والكارباماتية ، والبيرثرينات المصنعة وغيرها .

جدول (١ - ٧) : تقسيم المبيدات الحشرية على أساس طريقة التأثير السام .

أَمْثَلَةٌ لِلْمَوَادِّ	تَحْتَ الْجَمَاعِيْعِ	الْجُمْرَةُ الرَّئِيسِيَّةُ
الزبوت المعدنية الثقيلة — المساحيق الحاملة		● السموم الطيِّيمة
المعادن الثقيلة ، مثل : الزئبق والأحماض		● السموم البروتوبلازمية
ك يد ن ، ك أ ، يد ب ك ب ، الروتينون ، الدايتروفينولات مبطلات إنزيمات التأكسد منشطات البيروثينات المتعددة مبطلات تثليل الكريوهيدرات فلورواسيتات الصوديوم مبطلات تثليل الأمانات الكلوروديمييوم مشتقات هورمون الشباب	● السموم التنفسية ● مبطلات إنزيمات التأكسد ● مبطلات تثليل الكريوهيدرات ● مبطلات تثليل الأمانات ● الهرمونات الحشرية	● مبطلات عمليات التمثيل
المبيدات الفوسفورية العضوية والكاربامات . مشتقات الـ د.د.ت - البيروثينات - سادس كلورو البنزين - المركبات الحلقية الكلورينية . مواد تؤثر على المستقبلات مشتقات النيكوتين العصبية	● مبطلات الأسيتايل كولين إستريز ● التأثير على نفاذية الأيونات ● مواد تؤثر على المستقبلات مشتقات النيكوتين العصبية	● المواد ذات التأثير العصبي (ليست لها علاقة بالتثليل)
توكسينات بكتريا الباسيلس		● السموم المعدية

ثانياً : حساسية الحشرات لدخول السموم

Susceptibility of insects to the entry of poisons

General consideration

اعتبارات عامة

يلزم للمبيد حتى يحدث تأثيره أن يدخل جسم الحشرة . ومن المعروف أن تركيب الحشرة العضوى والنسيجى أبسط من الثدييات ، ولكن من ناحية أخرى .. فإن سطحها المعرض كبير ، بالمقارنة بالحجم ، ولهذا فإن للكيوتاكل دوراً هاماً للغاية ، إذ يعمل على حماية الحشرة من فقد الماء . وتمتاز الحشرات الأرضية بأن جلدتها من النوع الكاره للماء Hydrophobic ، وفي نفس الوقت محب للمواد التى تنوب فى الدهون Lipophilic . وهذه الصفة الأخيرة هامة جداً من الناحية التطبيقية ، وقد استغلت فى إنتاج مبيدات حشرية قابلة للذوبان فى الدهون الحيوانية ، وتعمل كسموم بالملامسة .

بالإضافة إلى جلد الحشرة هناك طرق أخرى لدخول المبيد الحشرى ، مثل : الدخول عن طريق الفم والجهاز الهضمى . وتعرض الحشرات — خاصة البققات — للموت بالمبيدات التى تعمل كسموم معدية ، وذلك بسبب شراحتها فى التغذية . كما يمثل الجهاز التنفسى طريقاً آخر لدخول المبيدات خلال الثغور التنفسية المنتشرة على طول جسم الحشرة .

ومما سبق .. يمكن القول بأن انخفاض مستوى حساسية الحشرة للمبيدات لبساطة تركيبها قد يقابلها على الجانب الآخر انخفاض درجات الحماية ضد اختراق أو دخول المبيد جسم الحشرة . وتعتبر المبيدات الحشرية مواد سامة لجميع الحيوانات العديدة الخلايا . وقد يرجع تخصصها ضد الحشرات إلى :

١ - قدرة المبيدات الحشرية على اختراق جلد الحشرة . فقد أعطى حقن الـ D.D.T. ولندنين والروتينون نفس درجة السمية فى الثدييات والحشرات على السواء .

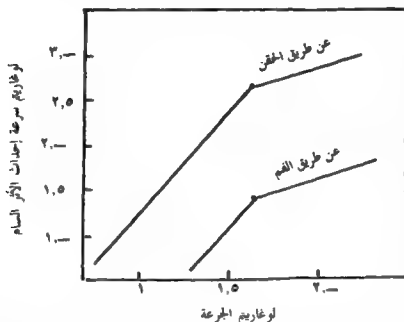
٢ - كلما قلت درجة صلابة جلد الحشرة وازدادت درجة نفاذيتها ، زاد مستوى حساسية الحشرة للسموم بالملامسة ، مثل الروتينون .

٣ - قد تعتبر درجة نفاذية المبيد Penetrability أكثر أهمية من مستوى السمية الداخلية Intrinsic toxicity ، وذلك عند تحديد صلاحية المبيد الحشرى كسم بالملامسة .

وقد لوحظ أن مركب Paradox أظهر تأثيراً كمبيد بالملامسة أكثر منه عن طريق الحقن . كما أن الجرعة المميتة للنيكوتين فى بركات Celerio أكبر فى الحقن منها عند المعاملة بالرش . كما وجد أن بعض السموم العصبية قد تصل إلى مكان التأثير ، دون الوصول إلى الدم ، محدثة تأثيرها فى مستوى الجليد ، وذلك فى منطقة نهايات الأعصاب الحسية المتصلة بالشعيرات الحسية وأعضاء الحس بالرسغ . وعلى العكس من ذلك .. فإن الحقن بالعديد من أدوية الأعصاب مثل الأستيل كولين فى

الدم يؤدي إلى فشل هذه المواد في الوصول إلى مكان التأثير ، وذلك بسبب وجود الغمد النخاعي المحيط بالأعصاب لحمايتها .

وهناك حقيقة عامة تشير إلى أن السموم المعاملة بالحقن لا تكون أكثر سمية فقط ، ولكنها تكون أسرع من مثيلتها بالملامسة . كذلك فإن اختراق المبيد الحشرى خلال الجهاز العصبي يكون أسرع من دخوله عن طريق الجلد . أما السموم المعديّة ، فهي عادة تكون أبطأ في معدل دخولها من السموم الملامسة . وتصل سمية زرنیخات الصوديوم ضد يرقات دودة الحرير عن طريق الفم $\frac{1}{4}$ سميتها عن طريق الحقن (شكل ١-١) .



شكل (١ - ١) مقارنة سرعة إحداث الفعل السام لزرنیخات الرصاص ضد يرقات الحرير بطريق الفم والحقن

وقد ذكر سابقاً أن المبيدات الحشرية تقسم وفقاً لطريقة دخولها جسم الحشرة إلى سموم معدية ، وسموم ملامسة ، وسموم مدخنة . وهذا التقسيم غير حقيقى ، لأن أى مبيد حشرى له أكثر من تأثير . فالنيكوتين يعتبر أساساً كمييد بالملامسة ، ولكنه يظهر تأثيراً كسم معدى وكأداة مدخنة . وفعله كمدخن لا يتم فقط عند دخوله خلال القصبة الهوائية ، ولكن أيضاً من خلال غشاء أنفخه مباشرة عن طريق الجلد . كما أن مركبات الزرنیخ والفلور تظهر تأثيراً كمبيدات بالملامسة ، رغم أنها تعتبر أساساً سموماً معدية . أما بالنسبة للمبيدات العضوية المصنعة ، فهي تظهر طرقاً مختلفة للدخول . وعلى سبيل المثال .. فإن مركب الكلوردان يظهر تأثيراً ساماً على جميع أنواع طرق الدخول ، بينما يظهر الـ د.د.ت. واللددين تأثيراً ساماً مع ثلاث طرق من الدخول . ويمكن ترتيب هذه المبيدات حسب درجة سميتها مع تغير طريقة الدخول كالآتى :

سموم معدية : اللددين ، الـ د.د.ت. ، ثم الكلوردان

سموم بالملامسة : الـ د.د.ت. ، يليه اللددين ، ثم الكلوردان

سموم مدخنة : الكلوردان ، يليه اللندين ، ثم ال د . د . ت

ويحدد وضع المبيد الحشرى في هذا التقسيم خواصه الطبيعية ، فالسموم المعدية ليس لها القدرة الكافية على ذوبان الدهون Liposolubility حتى تنجح كمييد بالملامسة ، كما أن درجة تطايرها منخفضة بحيث لا تصلح كمدخن . وتوجد المبيدات بالملامسة عادة في صورة صلبة أو سائلة تحت درجة الحرارة العادية ، إلا أنها قد تعمل كسم مدخن إذا كانت ذات ضغط بخارى عال ، مثل : النيكوتين والليندين . أما إذا كانت ذات ضغط بخارى منخفض ، فإنها تعمل كسم ذى أثر باق أو متخلف ، مثل : ال د . د . ت ، والكلوردان ، والباراثيون . ومن أمثلة المبيدات التى تتميز بعدم الثبات الكافى حتى تعطى أثراً متخلفاً وكذا عدم قابليتها للبخار حتى تعمل كمدخنات هى : البيروثينات . ويمكن القول بصفة عامة أن السموم بالملامسة دائماً ما تظهر مستوى من السمية عن طريق المعدة إذا أتاحت لها الفرصة ، إلا فى الحالات التى يتم فيها هدم المبيد داخل القناة الهضمية ، مثل : البيروثينات ، بأى الحالات التى تفشل فى الامتصاص ، مثل الروتينون .

Permeability of the cuticle

نفاذية الكوتيكل

قد تنفذ المبيدات الحشرية مباشرة خلال الجلد ، دون الاعتماد على باقى الطرق الأخرى ، مثل : القصبة الهوائية ، أو القناة الهضمية . وكما سبقت الإشارة .. فإن معظم المبيدات الحشرية التى تنجح كمييدات بالملامسة لها قدرة ذوبان فى الدهون ، ولو أن بعض المواد غير القابلة للذوبان فى الدهون ، مثل : مركبات الزرنيخ والفلور تتميز بقدرتها على اختراق الجلد . وقد يرجع ذلك إلى عدم ثباتها خلال الجلد نتيحة لإفراز الرطوبة على سطح الجلد وإعادة امتصاصها ببطء داخل جسم الحشرة . ويتسلخ جلد الحشرة بمجموعة من الموانع أو الحواجز Barriers تقف فى طريق المبيد وتعوق تقدمه . ويعمل المبيد على كسب المعركة لصالحه بالتغلب عليها . ويمكن ترتيب هذه الحواجز على النحو التالى شكل (١-٢) .

Hair

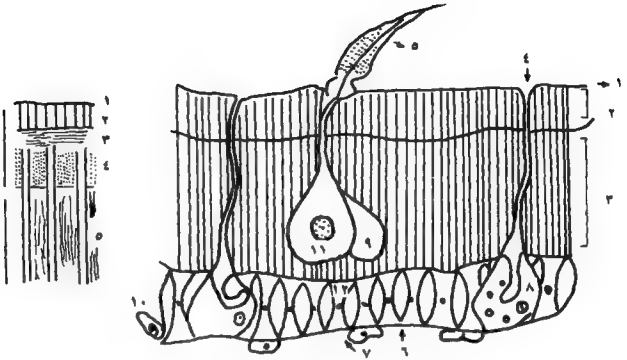
١ الشعر

يظهر مقاومة نسبية ضد المساحيق بالملامسة . وكلما ازدادت كثافة الشعر ، ازداد مستوى مقاومة الحشرة لمسحوق المبيد . وقد وجد أن شعيرات اليرقات الأسطوانية تقاوم المبيدات بالملامسة ، مثل الروتينون .

Wax

٢ الشمع

تعتبر طبقة الشمع الحاجز الثانى على جسم الحشرة . وتفرز بعض الحشرات ، مثل : المن ، والحشرات القشرية طبقة شمكية تعمل كدرع واق للحشرة من نفاذ المحاليل المائية . ومن هذه الحشرات تحتاج لمحاليل رش ذات درجة ذوبان عالية فى الزيوت ، وذات درجة بخار ولرطوبة منخفضة حتى يمكن مكافحتها بنجاح



شكل (١ - ٢) قطاع في جلد حشرة غموضي .

- | | | |
|-----------------------|-----------------------------|-------------------------|
| ١ - طبقة السبعنت | ٧ - خلية دموية | ١ - طبقة فوق الجليد |
| ٢ - طبقة الشمع | ٨ - غدة جليدية | ٢ - جليد خارجي |
| ٣ - طبقة البول فينول | ٩ - خلية مكونة لغشاء الشوكة | ٣ - قناة ثقبية |
| ٤ - طبقة الكيونكولين | ١٠ - خلية بحرية | ٤ - قناة الغدة الجليدية |
| ٥ - قناة ثقبية | ١١ - خلية مكونة للشوكة | ٥ - شوكة |
| ٦ - تفاصيل فوق الجليد | ١٢ - خلية البشرة | ٦ - غشاء قاعدي |

Epicuticle

٣ - طبقة فوق الجليد

تعتبر هذه الطبقة أول الحواجز الحقيقية للمبيد في منطقة الجليد ، ورغم صغر سمكها ، إلا أنها هامة جدًا ، حيث تعمل على استبعاد الماء والمواد المحبة له Hydrophilic substances ، بينما تسمح بمرور المواد المحبة للدهون Lipophilic . وعلى ذلك .. فهي لا تعتبر حاجزًا للمواد المحبة للدهون ، ولكنها تعمل كحاجز مستقبلة لهذه المواد . وهناك علاقة طردية بين درجة ذوبان المبيد في الدهون ومستوى سميته كمييد بالمالامسة ، كما تعمل هذه الطبقة على منع دخول المركبات ذات القابلية للتحلل أو التفكك Highly dissociated materials بينما تسمح بمرور المواد الضعيفة أو العديمة التحلل أو التفكك . وعليه .. فإن سرعة نفاذ المبيد الحشري داخل هذه الطبقة إنما يعتمد على تركيبه الكيميائي . وقد لوحظ أن إزالة الدهون من طبقة فوق الجليد بعملية تصبب في وجود قلوي تؤدي إلى توقف القدرة الاختيارية لهذه الطبقة Selective action . ويتم نفاذ جميع المواد بسرعة واحدة . ويظهر

تأثير التصبن عند معاملة الجليد بالحجر ، مما يزيد من كفاءة مسحوق فلوريد الصوديوم كمييد باللامسة . وتزداد درجة نفاذية الجليد للبيرثينات عند المعاملة السطحية للحشرة بالكولوروفورم أو الإثير . كما أن عمر جليد معزول في ماء مغلي يزيد فقط من فترة نفاذية الجليد للمبيد ، ولكنه لا يوقف قدرة الجليد الاختيارية .

Exocuticle

٤ - طبقة الجليد الخارجى

تعتبر ثنائى الخواجز الحقيقية . وتزداد درجة مقاومة الحشرة للمبيد الكيمياءى بزيادة سمك هذه الطبقة . وقد لوحظ عموماً أن الحشرات ذات طبقة الإسكلروتين السمكة (مثل الحشرات الكاملة للخنفس) تظهر مقاومة أعلى للمبيدات اللامسة أكبر من الحشرات غير المقواة بطبقة الإسكلروتين ، مثل : المن واليرقات الأسطوانية . وينجح المبيد الكيمياءى فى النفاذ خلال الغشاء بين العنقى Inter-segmental membrane بعد الانسلاخ مباشرة فى حشرات الخنافس .

Endocuticle

• - طبقة الجليد الداخلى

تمثل أسماك الخواجز وأكثرها مرونة ، وهى تعمل على حماية خلايا طبقة البشرة . ويرى البعض أنه متى وصل المبيد إلى هذه الطبقة ، فإن المعركة تنتهى لصالحه . وكلما ازداد سمك هذه الطبقة فى حوريات بقعة الرونديس طالت المدة التى يحتاجها البيرثرين لإحداث تأثيره . ويرجع ارتفاع درجة مقاومة اليرقات الأسطوانية للمبيدات مع تقدم العمر إلى الزيادة فى سمك الكيوتيكل .

وحينما يصل المبيد الكيمياءى إلى طبقة الجليد الداخلى ، فإنه قد يظهر تأثيره مباشرة على خلايا البشرة مثل مركب DNOC والبيرثينات . وقد يؤدى إلى تحطيم كرات الدم فى فراغ الجسم ، مثل مركبات الزرنيخ عند معاملة باللامسة ، أو قد تحمل عن طريق الدم لتترسب فى جميع الأنسجة . وقد لوحظ نفاذ الـ د.د.د.ت المشع المعامل على ترجة الحلقة الصدرية الثالثة لثلاثة أنواع من الحشرات إلى جميع الأنسجة ، خاصة المخ . ويشبه البيرثرين مركب الـ د.د.د.ت غير القابل للذوبان فى الماء ، حيث إنه لا يذوب بكمية كافية لإحداث السمية فى دم الصراصير . ويتم انتقال البيرثرين خلال الأعصاب ، خاصة المحاطة بالغمدة المحب للدهون ، وتظهر معها درجة توافق عالية جداً . وعند معاملة سطح الجليد بمركب البيرثرين ، فإنها تفضل النفاذ خلال خلايا تريكوجين (المكونة للشوكة) Trichogen cells ذات الاتصال المباشر بنهايات الأعصاب الحسية . كما أن الـ د.د.د.ت له القدرة على النفاذ بنفس الطريقة ، حيث تظهر الوسادة Pulvilli الموجودة بالرسغ ، وكذا المستقبلات الحسية الكيمياءية فى هذه المنطقة حساسية عالية لنفاذ الـ د.د.د.ت .

نقاط الضعف التى تسمح بدخول المبيد خلال الجليد

Vulnerable points of entry through cuticle

هناك نقاط ضعف عديدة فى الحشرات تعتبر كمنافذ تسمح بدخول المبيد خلال الجليد بسهولة

أكثر من المناطق الأخرى وتتركز معظم مناطق الضعف في منطقة الرأس والصدر ، ومن خلالها يمكن للمبيد أن يصل بسرعة إلى المراكز الحيوية بالجسم . وعند معاملة يرقات Tenebrio بالنيكوتين أو الكبروسين تظهر الاستجابة سريعة عند ملامسة المبيد الكيميائي لقرن الاستشعار ، وكذا أجهة البطنية للحلقة الصدرية الثانية . كما لوحظت الاستجابة السريعة عند ملامسة أجزاء الفم لدهون جوز الهند . أما عند معاملة النهاية البطنية بالمركبات الثلاثة السابقة تبدو الاستجابة بطيئة جداً . كما أن معاملة الصراصير بالمركبات السابقة وعلى مناطق مختلفة من الجسم تبرز مدى الاستجابة العالية عند معاملة المنطقة البطنية للعتق . وعند معاملة اليرقات الأسطوانية بالبيرثرين بالملامسة تستجيب اليرقات بسرعة عند المعاملة على الرأس أكثر من الجزء السفلي للجسم . وقد أظهرت التجارب أن معاملة الجهة الظهرية من الجسم تسرع من إحداث الاستجابة بالمقارنة بمعاملة البلورا . كما أن السطح البطنى أكثر حساسية للمبيدات الملامسة عن السطح الظهري ، وذلك لقربه من الحبل العصبي البطنى ، حيث لا تفصله سوى خلايا البشرة والغشاء القاعلى .. وفيما يلي أهم نقاط الضعف في الحشرات عند المعاملة بمسوم الملامسة :

Mouth parts

١ - أجزاء الفم

تعتبر أجزاء الفم ممراً لدخول البيرثرين في كثير من الحشرات ، وهى من أكثر المناطق حساسية . فالجرعة ٠,١ ميكروجرام من البيرثرين التى تسبب الموت بنسبة ٤٠٪ عند معاملة تراجت الصدر فى حشرة الذباب المنزلى ، تعمد الموت بنسبة ١٠٠٪ عند معاملة على أجزاء فم الحشرة . كما يؤدى رش الروتينون مع غذاء يرقات دودة الحرير إلى شلل أجزاء الفم .

Antennae

٢ - قرون الاستشعار

تعتبر واحدة من أسرع طرق دخول بعض المبيدات ، مثل زرينيخت الصوديوم عند معاملة ضد الجراد . وقد وجد أن النيكوتين المعامل على قمة قرن الإستشعار لحشرة الصرصور لم يظهر فاعلية واضحة ، بينما ازداد مستوى سميته بوضوح عند معاملة على العشرين حلقة الأولى لقرن الاستشعار . ويظهر هذا المبيد كفاءة عالية عند معاملة على صولجان قرن استشعار أى دقيقات ، بينما يظهر الشلل ببطء عند معاملة على قاعدة قرن استشعار نفس الحشرة .

Wings

٣ - الأجنحة

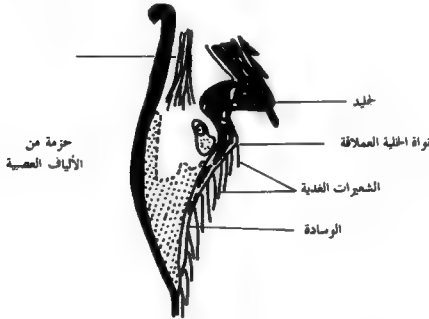
قد تظهر الأجنحة كطريق أو ممر لدخول المبيدات ، حيث تؤدى معاملة البيرثرين على قمة أجنحة النحل والدبابير وأى دقيقات إلى تتابع الأعراض العادية للتسمم ، مثل التبيح Excitation ، ثم الشلل Paralysis ، يعقبه الموت Death . ونظراً لوجود الدورة الدموية فى أجنحة أى دقيقات ؛ لذا فهى تعتبر ممراً لدخول النيكوتين داخل جسم الحشرة . ولم يظهر أى تأثير سام لمبيد DNO عند معاملة على أجنحة الجراد ، بينما لوحظ تخله لجليد أجنحة أى دقيقات . كما يمكن امتصاص أجنة النيكوتين بكميات ممتة خلال الجناح الأمامى الصلب للصرصور .

تعتبر أهم مناطق الضعف للمبيدات الملامسة في الجراد ، حيث وجد أن قدرة الأرجل في تخلل مبيد DNOC تعادل ضعف القدرة عند المعاملة في منطقة البطن أو الرأس . ويعتبر المنور الذي يحمل أعضاء الحس في الصرصور من أهم المناطق في الجسم حساسة للد.د.ت . وعلى العكس من ذلك .. لم يظهر مركب البيروثرين أى تأثير على هذه المنطقة .

Tarsus.

٥ - الرسغ .

يعتبر من أهم نقاط الضعف لمورر الد.د.ت. في حشرات : الذباب المنزلى ، والبعوض ، ونحل العسل ، حيث تغطى أعضاء الحس الكيميائية في الرسغ بطبقة رقيقة من الجلد . كما أن الوسادة Pulvilli تحتوى على خلايا غدية تفتح للخارج بواسطة شعيرات غدية Tenent hairs ، وهى تنتج إفرازات قادرة على إذابة الد.د.ت ، كما تتصل بمزمة عصبية تتصل بدورها بالرجل شكل (١-٣) . وقد وجد أن معاملة الوسادة بالبيروثرين تسبب شللاً مفاجئاً لذبابة الجلوسينا ، كما أن معاملتها بالد.د.ت كافية لإحداث الشلل بعد ٢٠ ثانية ، ويعقبه الموت .



شكل (١ - ٣) : قطاع طولى في رسغ ووسادة الذباب المنزلى .

Inter-segmental membrane

٦ - الغشاء بين العظم

يتم نفاذ المبيد الكيميائى خلال الجلد البرق دون استثناء في يرقات حرشفية الأجنحة ، وذات الجناحين ، وبعض يرقات غمدية الأجنحة ، إلا أن نفاذه ينحصر في المناطق غير الإسكليروتينية

(الغشاء بين العقلي) في الحشرات الكاملة لغذدية الأحنحة ، وعذارى حرشفة الأحنحة ، وغمدية وغشائية الأحنحة .

Hair sensillae

٧ - الشعيرات الحسية

تزداد درجة نفاذية الخليلد للمبيد الكيمياء في المناطق التي تحمل الشعيرات الحسية . ويتم النفاذية في حشرة Tenebrio عن طريق الخلايا المكونة للشوكة Trichogen . وقد أظهرت التجارب أن الـ د.د.ت يسبب أعراض التسمم عند معاملة على الخرطوم ، وقرن الاستشعار ، ودبوس الاتزان ، وعروق الأجنحة . وهذه تحمل شعيرات حسية ، بينما يفشل المبيد في إظهار هذه الأعراض عند معاملة على تراجت الصدر ، أو البطن ، وإسترنا البطن . وجميعها لا يعمل شعيرات حسية .

Ducts of dermal glands

٨ - قنوات الغدد الجلدية

عند معاملة الحشرة الكاملة لبقة الرودنيس بالزيت ، فإنه يخترق قنوات الغدد الجلدية . ويتم اختراق الزيوت خلال السطح كله في الحوريات أو الحشرات الكاملة الحديثة الإنسلاخ . ويتم التأكد من ذلك بوجود قطرات الزيت في خلايا البشرة إذا كانت المعاملة بعد الإنسلاخ يوم واحد ، بينما تظهر قطرات الزيت في الغدد الجلدية فقط إذا تمت المعاملة بعد أربعة أيام من الإنسلاخ .

Pore canals

٩ - القنوات الظفية

تفتح في ثقب على سطح الجلد ، وتساعد على زيادة قدرة الجلد في نفاذية المبيدات . وتلعب دوراً هاماً في نفاذية الزيوت خلال جلد الصراصير وبقية الرودنيس .

وفيما يلي كيفية نفاذ المبيدات الحشرية باختلاف طريقة الدخول

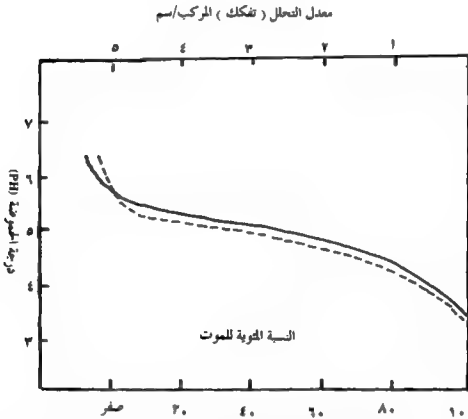
نفاذية السموم الحشرية خلال الجلد

Penetration of the cuticle by insect poisons

يمنع جلد الحشرات نفاذ المركبات ذات القابلية العالية للتفكك أو التحلل ، بينما يسمح بمحور المركبات الضعيفة التفكك أو العديمة التفكك . وقد وجد أن جلد يرقا الحشرات المائية والأرضية في رتبة ذات الجنانين يسمح بنفاذ المركبات العديمة التحلل ، مثل : كلوريد الزئبق ، وكحول الإيثانيل ، وكذا المركبات الضعيفة التحلل ، مثل : حمض الخليك ، وأيدروكسيد الصوديوم . وتعمل عملية تصبب طبقة فوق الجلد على نفاذ جميع المركبات بسرعة وبقوة واحدة . وعلى العكس من ذلك — تعتبر طبقة فوق الجلد مستقبلة للمركبات المحبة للدهون Lipophilic ، ولا تمثل عائقاً لهذه المركبات . وتختلف السمية النسبية للمبيدات تبعاً لمدى ذوبانها في الدهون . فالبيد القادر على الذوبان في الدهون ، مثل : النيكوتين ، والبيرثرينات ، والـ د.د.ت ، وحمض الأيدروسيانك يظهر سرعة عالية كمييد باللامسة ، بالمقارنة بالمركبات غير القادرة على الذوبان في الدهون ، مثل : مركبات الزرنيخ والفلور .

وبصرف النظر عن مدى قابلية المبيد للذوبان في الدهون ، فإن معدل دخول الجزيء غير القابل للتفكك يكون أسرع من المركبات المتأينة القابلة للتحلل . فقد أظهرت التجارب موت يرقات بعوض الكيولكس بشكل أسرع عند معاملة يرزنيخات الصوديوم في محلول درجة حموضته ٥ (الزرنج موجود في صورة حمض الزرنجور) بالمقارنة بمعاملة يرزنيخات الصوديوم في محلول درجة حموضته ١١ (الزرنجيات متأينة وموجودة في صورة مفككة) . ويرجع نفاذ زرنجيات الصوديوم خلال جليد يرقات ذباب Calliphora إلى محتواها من حامض الزرنجور غير المفكك .

وترجع حامضية مبيد DNOC إلى مجموعة الفيول ، وهو مركب عالي التفكك في الوسط المتعادل ، ولا يتحلل في درجة حموضة (٢) . وقد لوحظ أن معاملة بيض Ephesia بمبيد DNOC على درجة حموضة (٢) تؤدي إلى موت البيض المعامل ، بينما لا يؤثر المبيد على البيض إذا كانت درجة حموضته (٥) . أي أن العلاقة بين انخفاض درجة الحموضة ونسبة موت بيض Ephesia ذات ارتباط واضح . فكلما انخفضت درجة الحموضة ، ارتفعت نسبة موت البيض كما في الشكل (١ - ٤) . ومن الحديير بالذكر أن أملاح DNOC في الوسط القلوي تكون أقل تأثيراً منها في الوسط الحامضي .



شكل (١ - ٤) : العلاقة بين حمية مبيد DNOC بالملاصة ومستوى تحلله (الخط المنقطع يمثل نسبة الإبادة في بعض اللافستيا ، الخط المخطط يمثل مستوى التحلل) .

ومن الجدير بالذكر أن عامل ذوبان المبيد في الدهون *Liposolubility* الذى يساعد على تغلغل المبيد داخل الجليد يعمل في نفس الوقت على زيادة النشاط السطحي للجليد ، وبالتالي يرتفع مستوى المبيد بالملاصمة .

Culicular penetration of DDT

نفاذية الـ د.د.ت خلال الجليد

تعتبر كيفية نفاذ الـ د.د.ت خلال الجليد من العمليات المثيرة للاهتمام ، حيث يسلك هذا المبيد طريقه داخل الجليد كما لو كانت حواجز الجليد غير موجودة ، ولذا فإن الجرعة الممتدة للمبيد عند معاملته كسم بالملاصمة نادراً ما تزيد عن مثلثها عند معاملته بالحقن . وقد أظهر الـ د.د.ت علاقة توافق أو تحاذب مع مادة الكيتين ، حيث تدمص مادة الكيتين مبيد الـ د.د.ت *Chitin adsorbable* ، بالإضافة إلى قدرته على الذوبان في الدهون *Liposoluble* . ولجزئيات الـ د.د.ت القدرة على الهجرة خلال المسافات البينية ، ولعملية الامتصاص الأولى علاقة سلبية بمعامل الحرارة *Temperature coefficient* .

عند تعرض يرقات بعوض الأيدينس لتركيزات منخفضة من الـ د.د.ت مع درجات حرارة ما بين ١٠ - ٣٠ م يزداد معدل الموت بانخفاض درجة الحرارة . ويظهر العكس عند معاملة الـ د.د.ت بتركيزات عالية أو بالحقن . ويرجع معامل الحرارة السلبي الناتج من معاملة التركيزات المنخفضة من الـ د.د.ت بالملاصمة إلى تأثير التركيزات الأولى على كيتين الجليد ، مما يؤدي إلى امتصاص المبيد . ويتوالى نفاذية المبيد خلال الجليد والتأثير على الأنسجة يظهر دائماً المعامل الحراري الإيجابي .

١ - تغلغل السموم غير العضوية وغير القابلة للذوبان في الليبيدات

Penetration of inorganic-Lipoid insoluble poisons

أظهرت الأبحاث أن السموم غير العضوية ، مثل : مركبات الزرنيخ والفلور يمكنها أن تتغلغل جليد الحشرة ، وتصل إلى التجويف الداخلي للحشرة ، مثلها مثل المبيدات العضوية القابلة للذوبان في الليبيدات (البيثرين) . فقد وجد أن الصرصور عندما يجري على مسحوق من فلوريد الصوديوم أو البوراكس ، فإن المسحوق ينتقل عن طريق الأرجل إلى الإسترينات الصدرية . وأثناء عملية التنظيف يتلصق الصرصور كمية من السم عن طريق الفم ، وتموت الحشرة بعد ٢٤ ساعة . وفي حالة منع الصرصور من تعاطي السم عن طريق الفم تموت الحشرة في نفس المدة في حالة فلوريد الصوديوم ، بينما تحتاج لفترة أطول قد تصل إلى عشرة أيام عند المعاملة بالبوراكس . وبدراسة العوامل الخارجية التي تساعد على سرعة القتل وجد أن زيادة الرطوبة الجوية تسرع من القتل ، وذلك لأنها تسرع من تغلغل هذه المواد داخل الجليد ، كما أن سرعة تغلغل هذه المواد تزداد بزيادة درجة ذوبانها في الماء . فقد وجد أن المركبات الزرنيخية لها قابلية امتصاص الماء من الكيونيكول ، وتزداد كمية الماء المتص بامتصاص زرنيخيت الصوديوم عن فوسفيد الزنك ، وذلك لسرعة قابلية الأول للذوبان عن الثاني .

٢ - تأثير المساحيق الحاملة على الكيوتيكل The action of inert dusts on cuticle

إن جميع المساحيق الحاملة (الساج — تراب القرن — تراب التربة — مساحيق الفحم النباتي — كربونات المغنسيوم — مسحوق الألومينا) غير فعالة عند الرطوبة النسبية ١٠٠٪، بينما تزداد فاعليتها بانخفاض رطوبة الجو . ويرجع تأثيرها إلى قدرتها على سحب الماء من جسم الحشرة . ويتم ذلك حسب الخواص الطبيعية للمادة المستحلبة . ففي حالة المواد الهجروسكوبية مثل : الهباب ، ومسحوق الفحم النباتي تقوم بالامتصاص المباشر للماء من جسم الحشرة . أما في حالة المواد غير الهجروسكوبية ، مثل : الألومينا التي تسمى بالمواد الكاشطة Abrasive dusts ، فهي تعمل على تخزيق طبقة فوق الجليد غير المنفذة للماء ، وبذلك تسمح للماء أن يفقد ويتبخر في الجو الخارجي . ولذا تتوقف كفاءة المبيد المستعمل على كفاءة المادة الحاملة للمبيد ، وهذا يتناسب طردياً مع درجة تخزيق طبقة فوق الجليد ، وكذا مقدار النقص في وزن الحشرة نتيجة فقد الماء . وتساعد عملية إزالة طبقة فوق الجليد على سرعة دخول المبيد بالملامسة إلى جسم الحشرة . فقد وجد أن المدة اللازمة لقتل بقعة الرودنيس بواسطة مسحوق الروتينون قد نقصت من ثلاثة أسابيع إلى يوم واحد إذا استعمل مسحوق الألومينا في مسح الجسم ، أو كإداة حاملة للمبيد :

٣ - تأثير المادة الحاملة في محلول الرش على تخلل الكيوتيكل

Effect of spray carrier on cuticular penetration

كثيراً ما تعامل المبيدات على صورة معلقات مائية أو مساحيق قابلة للبلل ، وذلك بغرض تقليل الأثر الضار الجانبي للمبيد على النبات . وعموماً تكون المبيدات على هذه الصورة أقل فاعلية بالملامسة . فمثلاً .. محاليل الـ د.د.ت في البنزين أكثر سمية بحوالى ٤ — ٦ مرات بالمقارنة بمعلقاته المائية . وبما أن المبيدات العضوية — خاصة المصنعة — لا تنوب في الماء ، لذا فإنه عند عمل معلقات مائية فإننا نحتاج لمذيب زيتي لإذابتها ، ثم لمواد مساعدة تساعد على البلل والانتشار . ونحب معرفة تأثير المذيبات الزيتية والمواد المساعدة على تخلل المبيدات خلال الكيوتيكل .

Oily Solvents

(أ) المذيبات الزيتية

تنوب المبيدات الحبة للدهون في هذه المذيبات بسهولة . وقد وجد أن هذه المذيبات تؤثر على خواص الكيوتيكل عن طريقين : الأول أن بعض المواد — مثل الكيروسين — له القدرة على تغيير تركيب الجليد ، بحيث يجعله قابلاً لنفاذ بعض المبيدات التي لا تنفذ فيه أصلاً بسرعة كافية ، حيث تنتفخ البرقة ، ثم تنفجر بعد ذلك . ومن المواد المشابهة للكيروسين في هذه الخاصية : السيكلو هكسان ، والميثيل سيكلوهكسان ، بينما لوحظ أن البنزين ، والزيلين ، والزيلين أقل كفاءة في هذا الصدد . والثاني أن بعض المواد الحاملة ، مثل : الزيلين ، والبارافين الطيب ، وزيت الزيتون تتميز بخاصية سحب قطرات الماء من طبقة فوق الجليد ، مما يؤدي إلى تفكك ليوبيد طبقة فوق الجليد . ولذا فإن معاملة الجليد بالمواد الزيتية تزيد من قابلية المبيدات العضوية على النفاذ ، بشرط ألا تكون

سهلة التحلل أو التفكك . فقد وجد مثلاً أن معاملة الكيوتيكول بمادة الكيوسين تساعد على تحلل المواد الآتية بسهولة : الكحوليات — الكيوتونات — الأمينات — الأحماض الدهنية — الفينولات . ومن أهم العوامل التي تؤثر على سرعة تحلل الزيت خواصه الطبيعية والكيميائية . فمثلاً :

وجد أن تحلل البيرثرين يكون أسرع عند إذابته في زيوت ذات درجة غليان منخفضة ودرجة لزوجة منخفضة . فزيت البترول ذو درجة غليان ١٠٠ — ١٥٠ م لوحظ أن تحلله أسرع بمقدار ٤ مرات من زيت الكيوسين التالى له في النقولة (درجة غليانه ٢٠٠ — ٢٥٠ م) .

وجد أن درجة تحلل الزيوت النباتية أقل وأبطأ من الزيوت المعدنية ، ولو أنه من ناحية أخرى لوحظ أن الأحماض الدهنية عند وجودها على حالة حرة تزيد من سرعة التخلل عند إضافتها إلى الزيوت المعدنية السابقة .

Detergents

(ب) المواد المساعدة

لوحظ أن كثيراً من المواد المبللة Wetting agents تلعب دوراً هاماً في زيادة سرعة دخول المبيد للجسم . وعلى سبيل المثال .. فقد وجد أن Acetyl ether of Polyethylene glycol (RZZ11) عند إضافتها للروتينون تزيد من سميته باللامسة . أيضاً فإن مبيد النيكوتين يصبح أكثر سرعة في القتل عند وجود المواد المساعدة في محاليله أكثر من وجود الماء . وقد لوحظ أن المواد المساعدة تتميز بالخواص التالية :

١ — قابلية كافية للذوبان في الليبيدات تمكنها من اختراق واستحلاب المنطقة الشمعية لطبقة فوق الجليد .

٢ — قابلية كافية للنفاذ خلال الطبقة المائية .

٣ — قابلية كافية لتخلل المنطقة الأسمينية لطبقة فوق الجليد .

٤ — تبلل الكيوتيكول وانقشار السوائل عليه

Wetting and spreading of liquid on the cuticle

من المعروف أن كيوتيكول معظم الحشرات الأرضية ليس له قابلية أو محبة للماء ، نظراً لنفطيته بالمواد الشمعية ، ولذا فإن سقوط أى محلول مائى على سطح الحشرة يؤدي إلى فشله في الانتشار على السطح نتيجة لتجمع القطرات المائية ثم انزلاقها . ويساعد على هذه الخاصية وجود الشعر والأشواك على سطح الجسم . وعموماً فإنه متى حدثت اللامسة بين سائل الماء وسطح الحشرة ، فإن درجة انتشار المحلول على سطح الحشرة تتوقف على درجة الالتصاق Degree of adhesion وهي درجة القابلية أو التوافق Molecular affinity بين جزيئات السائل وجزيئات المادة الصلبة على سطح الجليد . ويمكن قياس درجة الالتصاق بمعرفة قوة التوتر السطحي للسائل Surface tension . وهذه يمكن تقديرها من معرفة الزاوية التي تكونها قطرة السائل على سطح الجليد ، وهي ما تعرف بزاوية التماس Contact angle وهذه الزاوية تختلف باختلاف حالات البلل . ففي حالة حدوث البلل الكامل تكون زاوية التماس

صِفراً ، أى أن جزئيات السائل لها قابلية جذب لجزئيات المادة الصلبة بنفس الدرجة الموجودة بين جزئياتها نفسها . وفي حالة عدم حدوث البلل تكون زاوية التماس ١٨٠° م ؛ أى أن جزئيات السائل لا تلتصق بالسطح الصلب ، بل تتجمع في شكل كرة سرعان ما تنزل من على سطح الحشرة . وفي حالة البلل المتوسط تكون زاوية التماس ٩٠° م ؛ أى أن جزئيات السائل لها قابلية جذب متوسطة للجسم الصلب بنفس الدرجة الموجودة بين جزئياتها نفسها . ويعتبر البعض أن الابتلال قد تم إذا كانت زاوية التماس أقل من ٩٠° م . ومن الجدير بالذكر أن أى نقص في التوتر السطحي للسائل يعقبه نقص في زاوية التماس ، وبالتالي زيادة في قابلية المادة للانتشار . وأى مادة تعمل على خفض قوة التوتر السطحي للسائل تعمل في الوقت نفسه على زيادة الابتلال وانتشار السائل على جسم الحشرة شكل (١ - ٥) .



زاوية التماس صفر° (بلل كامل) زاوية التماس ٩٠° (بلل متوسط) زاوية التماس ١٨٠° (لا يحدث بلل)
شكل (١ - ٥) : العلاقة بين زاوية التماس ودرجة بلل محلول الرش .

من المعروف أن التوتر السطحي للماء هو ٧٦ دايـن/سم (Dyne/cm) . وهذه القوة لا تجعله قابلاً للانتشار على الطبقة الشمعية لسطح جسم الحشرة ، في حين أن التوتر السطحي للكبروسين ٢٨ دايـن/سم ، ولذا فهو لا يجد صعوبة في الانتشار على جليد الحشرة مثل معظم الزيوت ذات درجة اللزوجة المنخفضة . وقد أظهرت الدراسات أن إضافة بعض المواد ذات النشاط السطحي (Surface active agents (Suractants) ، مثل الصابون — والصابونين — والنستابون وغيرها تعمل على تقليل قوة الجذب السطحي للماء بدرجة تجعله قابلاً للانتشار على سطح الحشرة ؛ أى أنها تنقص من زاوية التماس . ولاشك أن عامل الابتلال دوراً كبيراً في كفاءة محاليل المبيدات حيث إن كفاءة الزيوت المستعملة في الرش لمكافحة الحشرات القشرية لا ترجع فقط إلى درجة تركيز الزيت ، بل أيضاً إلى كفاءة عامل الابتلال .

Tracheal penetration

النفاذية خلال الجهاز القصى

تم عمليات التنفس في الحشرات خلال القصبات الهوائية ماعدا بعض الحالات القليلة التي يحدث التنفس فيها خلال الجليد . وتنتشر هذه القصبات خلال الجسم لتفرع إلى قصبات Tracheoles تدخل العضلات والأعصاب . وتفتح القصبات للخارج عن طريق الثغور التنفسية التي توجد في أزواج على كل حلقة من حلقات الجسم غالباً ، أو قد يوجد زوج واحد أو زوجان على طول جسم الحشرة فقط . وتدعم هذه الثغور بصمامات تعمل على قفل وفتح الثغور . ولا تستطيع المحاليل المائية

ومعلقات المبيدات ذات التوتر السطحي العالي أن تدخل القصبات الهوائية ، في حين أن الزيوت المعدنية والمحاليل المائية للمواد المبللة ذات التوتر السطحي المنخفض إلى حوالى نصف قدرة الماء تنجح في اختراق القصبات الهوائية ، ويرجع ذلك إلى قدرتها على الانتشار خلال جدر القصب الهوائية بفعل القوانين الطبيعية التي تحكم انتشار السوائل على سطح الجليد . وعليه .. فالسوائل التي تقل رطوبة التماس فيها عن ٩٠ درجة تتمكن وحدها من تغلغل الجهاز التنفسي . والمجدول (١-٣) يوضح الجذب السطحي لمحاليل بعض المبيدات بالملازمة ودرجة تغلغلها داخل الجهاز القصى .

جدول (١ - ٣) : العلاقة بين درجة اللزوجة وتغلغل المبيد داخل القصبات الهوائية .

المسادة	التوتر السطحي داين / سم	النفوذ خلال القصبات الهوائية
الماء	٧٦	-
سلفات النيكوتين (١٪)	٥٣	-
الزيوت البترولية	٣٩	جيد
أوليئات الصوديوم (١٪)	٢٩	جيد جداً

وقد أظهرت الدراسة أن العلاقة بين درجة اللزوجة ومستوى تغلغل المبيد داخل الجهاز القصى هي علاقة عكسية بمعنى أن المحاليل المائية ذات درجة اللزوجة العالية ، مثل زيت الخروع ، تتغلغل القصبات ببطء شديد يمكن تجاهله ، بينما الزيوت ذات درجة اللزوجة المتوسطة تتغلغل ببطء ، في حين أن الزيوت الخفيفة ، مثل الكيروسين ، ذات درجة اللزوجة المنخفضة يمكنها التغلغل بسرعة . ومن الجدير بالذكر أن نشير إلى أنه ليس من المهم سرعة تغلغل السائل في القصبات الهوائية ، ولكن المهم هو بقاءه فيها . ففى بعض الحشرات وجد أن الكيروسين بينما يمتاز بسرعة تغلغله ، إلا أنه غالباً ما يندفع ثانية للخارج نتيجة الحركات التنفسية ، مما يؤدي إلى فقدته بالبحر . وعلى ذلك .. فالمواد ذات درجة اللزوجة الأعلى من الكيروسين ، مثل زيت بذرة الكتان ، وزيت بذرة القطن تتميز بالقدرة الكاملة على التغلغل والبقاء داخل القصبات الهوائية . وهناك بعض الزيوت ، مثل : زيت التربنتينا وجد أنها تتغلغل إلى درجة محدودة داخل القصبات الهوائية ، ثم يقف تغلغلها نتيجة لدقة قطر القصبات التنفسية ، حيث تتناسب سرعة التغلغل طردياً مع قطر القصبات . وعموماً .. فكلما ازداد تعمق الزيت داخل القصبات ، ازدادت القوة اللازمة لتخلله .

العوامل التي تحكم نخل المبيدات داخل الجهاز القصى

١ - نوع المبيد

لوحظ أن النيكوتين وغيره من المبيدات القابلة للبخار يظهر تأثيراً إيجابياً سريعاً عن طريق الفتحاح التنفسية عكس الديوس الذى يظهر تأثيراً أكبر على الجليد .

٢ - نوع المستحضر

تسللك المبيدات الموجودة فى الحالة الغازية طريقها خلال الجهاز التنفسى بسهولة . أما الموجودة على الحالة السائلة ، فيمكنها دخوله خلال الفتحاح التنفسية . ويحكم انتشارها داخل جسم الحشرة خواص السائل الطبيعية ، كالتوتر السطحى ، ودرجة اللزوجة ، كما سبقت الإشارة .

٣ - نوع الحشرة

وجد أن للذباب والمن حساسية خاصة لدخول المبيد عن طريق الجهاز التنفسى أكثر منه فى حالة نخل العسل الذى يملك جهاز محسن لقفل الثغور التنفسية .

ملحوظة

تتمكن بعض المبيدات الموجودة فى صورة مساحيق من الدخول للجهاز القصى فى الأجزاء اللينة من القصبات الهوائية (مثل زرنبيخت الصوديوم الذى ينجح فى الاختراق أثناء طيران الجراد) . ومتى امتلأ الجهاز التنفسى بالمبيد ، سواء على حالة محاليل أم زيت أم أبخرة ، فإنه قد ينتشر خلال القصبات إلى دم الحشرة ، كما يؤدى إلى ذوبان الدهن فى الأنسجة المحيطة بالجهاز التنفسى .

دخول السموم المعدنية عن طريق القناة الهضمية

Entry of stomach poison via alimentary canal

تعتبر المعدة الوسطى المكان الرئيسى لامتصاص المبيدات الحشرية ، كما أنها الجزء الوحيد فى القناة الهضمية غير الكيتينى . وهناك كثير من الخطوط الدفاعية للحشرة التى تعمل على إبطال مفعول السموم التى تم تناولها عن طريق القم .. ومن أهم هذه الوسائل :

Avoid the Food

١ - تجنب الطعام

وهو أول الخطوط الدفاعية فى الحشرة ضد السموم المعدنية . ويحدث نتيجة قدرة الحشرة على اكتشاف الرائحة أو الطعم غير المستساغ . وقد وجد أن يرقات الذباب المنزلى تجنب الطعام المسمم بالكومارين Coumarin ، فى حين أن بعض الحشرات ، مثل نخل العسل ، لا تتأثر برائحة مخلفات BHC ذات الرائحة القوية .

Refuse to eat

٢ - رفض الطعام

ويعمل خط الدفاع الثانى ، حيث ترفض الحشرة تناول الطعام المسمم بكمية كافية . فقد لوحظ أن

يرقات *Euxoa* تتجنب التغذية على المجموع الخضري المسمم بزرنبيخات الصوديوم ، كما أن الحراد الرحال يرفض التغذية على الطعام المسمم بزرنبيخات الصوديوم أو أخضر باريس .

Regurgitation

٣ - الإرجاع

يتم طرد الطعام المسمم بالقىء *Vomiting* . ويرجع ذلك إلى منع الانقباض الطبيعي للمعدة العاصرة الأمامية في المعدة الوسطى . ويظهر ذلك في يرقات *Euxoa* التي تناولت الطعام المسمم بزرنبيخات الصوديوم ، بينما لم يظهر هذا التأثير على يرقات *Pieris brassicae* . وتتمتع إضافة المواد المسكنة الهضمية *Digestive sedatives* للسموم المعدية في السم أو إرجاعه . وقد وجد أن بعض مشتقات الكربونات *Bismuth subcarbonate* تزيد من فاعلية زرنبيخات الرصاص على حشرة *Popillia* .

Diarrhoea

٤ - الإسهال

قد يعمل على التخلص من السم بسرعة قبل أن يتم امتصاصه . وتختلف السموم المعدية في قدرتها على إحداث الإسهال حسب قابليتها للذوبان في الماء . فأكسيد الزرنيخ وفلوريد الصوديوم أقوى من زرنبيخات الرصاص ، وذلك لشدة قابليته للذوبان في الماء ، وبالتالي زيادة القدرة على الإسهال . وقد لوحظ أن تناول كمية كبيرة من الزرنيخ الذائب الذي يؤدي إلى تحلل البلازما *Plasmolytic* ، أو أنه يؤدي إلى زيادة إفراز سوائل المعدة ، مما يسرع في التخلص من السم عن طريق الإسهال .

Peritrophic membrane

٥ - الغشاء حول الغذاء

فد يمر الروتينون خلال القناة الهضمية ليرقات *Spodoptera* دون امتصاص للسم . وقد لوحظت نفس الظاهرة مع مركب *Phenothiazine* في الصراصير . وقد يرجع ذلك إلى أن الجزيئات الكبيرة من السم قد تبقى أو تستقر مع الغشاء حول الغذاء .

Stomach that destroy toxicant

٦ - قدرة المعدة على هدم المبيد

لبعض أنواع الحشرات القدرة على هدم المبيد داخل المعدة . فقد وجد أن يرقات *Prodenia* *eridania* تحلل البيرثرين في القناة الهضمية وأنسجة الجسم الأخرى بمعدلات كافية لإبطال تأثيره .

Efficiency of malpighian tubules

٧ - كفاءة أنابيب مليجي

قد تمثل أنابيب مليجي أحد العوامل ذات الكفاءة العالية في إزالة السم المحتص ، فقد وجد أنه عند تغذية الصرصور بسم زرنبيخات الصوديوم أن ١٢٪ من الزرنيخ المقدم مترسب في أنسجة الجسم قبل الموت .

PH of stomach

٨ - درجة حموضة المعدة

لدرجة حموضة المعدة تأثير هام على معدل امتصاص السموم المعدنية غير العضوية التي تعامل عادة

في صورة غير ذاتية لمنع غسلها بفعل المطر أو الندى . ومن الضروري أن تتحول هذه السموم إلى الصورة الذاتية داخل القناة الهضمية حتى يتم امتصاصها وإحداثها للفعل السام . والزرنيخات عبارة عن أملاح ضعيفة الحامضية . ويرجع التأثير الحمضي في القناة الهضمية إلى انطلاق أحماض الزرنيخ . ومن المعروف أن الحمض الرئيسي في القناة الهضمية للحشرات يختلف عن الثدييات ، فهو عبارة عن حمض الفوسفوريك في الحشرات ، بينما يمثل حمض الأيدروكلوريك في الثدييات الحامض الرئيسي للمعدة . ولذا .. فإن المعاملة بزرنيخات الرصاص تؤدي إلى تكوين فوسفات رصاص غير ذاتية ، وحامض الزرنيخ الذائب . وعليه .. فإن درجة السمية النسبية لزرنيخات الرصاص والكالسيوم والمغنسيوم ضد تسعة أنواع من الحشرات الآكلة للمجموع الخضري تتناسب طردياً مع المستوى الذي يتحول فيه الزرنيخ إلى الصورة الذاتية ، والذي يتوقف على درجة حموضة القناة الهضمية .

ونقل سمية الزرنيخ الذائب حينما يكون في صورة أيونات زرنيخ قابلة للتفكك بالمقارنة بزيادة سميته عندما يكون في صورة أحماض غير قابلة للتفكك . ويرجع ذلك إلى انخفاض الامتصاص في الحالة الأولى ، وزيادته في الحالة الثانية . وقد أظهرت التجارب أن زرينخيت الصوديوم ، وأخضر باريس ، وفلوسليكات الصوديوم ، وفلويد الصوديوم تتميز بسمية ضعيفة لمعظم يرقات حشرية الأجنحة ، والتي تكون درجة حموضة القناة الهضمية فيها ما بين ٩,٢ — ٩,٧ وفي هذه الحالة يتوقع أن يكون الزرنيخ في صورة أملاح قابلة للتفكك . وعلى العكس من ذلك .. ترتفع سمية هذه المركبات في الجراد الرحال الذي تصل درجة حموضة القناة الهضمية فيه إلى ٦,٨ . وفي هذه الحالة يكون الحمض الأساسي في صورة غير قابلة للتفكك .

الفصل الثانى

بعض المعلومات الأساسية المتعلقة بسمية
المبيدات على الحشرات والثدييات

- أولاً : مجالات علم دراسة السموم .
- ثانياً : الفعل الدوائى والسام لبعض السموم الهامة .
- ثالثاً : الفعل المتخصص للمبيدات الحشرية .
- رابعاً : أعراض التسمم بالمبيدات الحشرية .
- خامساً : كيفية إحداث القتل .
- سادساً : تتابع حدوث التسمم حتى الموت .
- سابعاً : المعلومات الكيميائية الواجب معرفتها ووضعها فى الاعتبار .
- لأمنأ : ميكانيكية إحداث الأثر السام .

الفصل الثانى

بعض المعلومات الأساسية المتعلقة بسمية المبيدات على الحشرات والثدييات

أولاً : مجالات علم دراسة السموم Scope of toxicology

مماثير الجدل في الوقت الحالى — كما كان في السنوات العشرين السابقة — طبيعة المشتغل بعلم السموم Toxicologist ، وهذا يرجع في المقام الأول إلى خصوبة واتساع مجالات علم السمية ، حتى أصبح يتناول جميع المواد الكيميائية ، ولم يعد قاصراً على الأدوية فقط . ولكل وجهة نظرها في تحديد هوية كل فرد داخل حدود هذا البحر الواسع من المعرفة . ونتيجة لهذا الوضع الغريب نجد من يطلقون على أنفسهم علماء التوكسيكولوجي في كليات الزراعة والطب والصيدلة والطب البيطرى .. إلخ ، بصرف النظر عن المجالات الحقيقية للتخصص ، مما يؤدي لتداخل ، بل ومناقشة غير مطلوبة في بعض الأحيان . وهناك العديد من أوجه النشاط المختلفة والمتعددة للعاملين في مجال التوكسيكولوجي ، ولعل أبرزها ما يدخل في نطاق الطب الحيوى Biomedical area ، والتي تتناول التأثيرات السامة للأدوية وغيرها من المواد الكيميائية ، وتحديد درجة أمان أو ضرر هذه الكيميائيات قبل السماح بتداولها في الأسواق . علاوة على ذلك .. يختص التوكسيكولوجيون بتحديد وتعريف وتقنين الضرر النسيى لعامة الناس ، أو هؤلاء الذين يتعرضون من خلال المهنة للسموم . وهذه المسؤولية تقع على عاتق القطاع الخاص والحكومي لتحديد الوسائل والضمانات الكفيلة بحماية الناس من خطورة الكيميائيات بجميع أنواعها ، بما فيها المبيدات والأدوية ، مع ضمان نقاوة الهواء والمياه ، ونظافة وخلو المواد الغذائية والأدوية وغيرها من مخلفات السموم . ومن المجالات الهامة للمشتغلين بهذا العلم قياس مدى الضرر لهذه المواد ، وكذلك كشف وتطوير السموم المتخصصة الفعلة التي تقضى على الآفات المستهدفة ، دون الإضرار النسيى بالكائنات الأخرى النافعة

وتأتى على قائمة مهام التوكسيكولوجيين ، سواء العاملين في مجال البحث العلمى الأكاديمى أو فى المجال التجارى أو الصناعى أو الحكومى ، القدرة على التنبؤ بما قد يحدثه المركب من أضرار على الناس ، أى أن مهام هؤلاء العلماء تتركز فى القدرة على تعريف حدود الأمان للمركب الكيميائى .

ثانياً : الفعل الدوائى والسم لبعض السموم الهامة

لاقت دراسة الفعل السام لبعض السموم الهامة اهتمام العديد من الباحثين بدرجة كبيرة . وفى بعض الحالات تتوافر المعلومات عن مكان وكيفية إحداث الأثر السام ، وكيفية الامتصاص والتوزيع ، وكذا إخراج هذه المواد . وهذا يرجع لأهمية وعلاقة هذه المواد بالصحة العامة ، مما أدى إلى أن تطلق عليها مركبات ذات أهمية اقتصادية .

وعتلى أماكن دخول السم أهمية كبيرة فى تحديد درجة وسعة الأثر السام ، سواء فى الإنسان أو الحيوان . ومن الثابت أن السموم الهامة تحدث تأثيرها الضار بعد امتصاصها وتوزيعها فى تيار الدم . وهناك بعض المركبات — وإن كانت قليلة — تحدث تبيخاً ، ومن ثم يجب أن يؤخذ فى الاعتبار تأثيرها عند ملامسة الجلد كمرحلة ثانية . وتحدث السموم فعلها عن طريق إحداث تغيير فى النشاط الفسيولوجى والبيوكيميائى للأجهزة المختلفة ، والأعضاء ، والخلايا الحسبية .

وتتأثر طريقة دخول السموم إلى الجسم لحدة كبير بطبيعة التعرض *Nature of exposure* ، حيث يؤدي استخدام سوائل الرش والأيروسولات فى الوسط إلى زيادة الخطر الناتج عن الامتصاص خلال الجهاز التنفسى . ويتأثر الامتصاص بدرجة ملحوظة بالخواص الطبيعية للمركب نفسه ، وعندما يكون طريق الدخول من خلال الجهاز الهضمى (المعوى) ، فإن المركبات ذات القدرة العالية على اللوبان فى الماء ، مثل : الررينخات ، والإستركين ، والثاليوم تصبح أكثر خطورة . ويعتمد الامتصاص عن طريق الجلد على درجة ذوبان المركب فى الدهون . وتعتبر نسبة ذوبان المركب فى الدهون إلى الماء *Fat-water* عاملاً محدداً للامتصاص فى المعدة ، وكذلك الانتقال مع تيار الدم .

من أولى أساسيات عالم السموم *Toxicology* أنه لا توجد مادة سامة بجميع التركيزات ، ولكن التسمم يحدث فقط عندما يصل التركيز للحد الحرج *Critical* داخل الخلايا ذات الأهمية الحيوية . وعلى أى حال .. فإن السم ذا الأهمية الاقتصادية يحدث تأثيرات ضارة بدرجة تتوقف على معدل الامتصاص ، بالمقارنة بمعدلات فقد السمية أو التخلص من السم وطرده ، وكذا سميته الأصلية ، وأخيراً .. الحالة الفسيولوجية للكائن الحى .

والتسمم *Poisoning* قد يكون حاداً *Acute* ، أو متأخراً *Delayed* ، أو تحت حاد *Subacute* ، أو مزماً *Chronic* ، وهذا يتوقف على شدة وطول فترة التعرض ، وكذا حساسية الأنواع ، فقد تخزن

كميات من الـ d.d.t في الجسم ، وبكمية تحدث قتلا حادا عندما يتعاطاها الكائن الحي ، وهذا يمثل حقيقة ما يحدث مع مركبات الرصاص وغيره من المواد الأخرى . أما المبيدات الفوسفورية العضوية والنيكوتين فتحدث أقصى تأثير ضار عندما تمتص بكميات كبيرة خلال فترة وجيزة من الامتنصاص . وفي المقابل لا يحدث أى تأثير معاكس عندما تمتص بكميات قليلة خلال فترة طويلة نسبيا . وبالإضافة إلى ذلك .. فإن مجموع الأضرار الصغيرة المتكررة قد يحدث في النهاية ضرراً خطيراً للعضو أو الخلية الجسمية . ولقد وجد أن خلايا الجسم الأكثر تطوراً ، مثل الموجودة في الجهاز العصبي المركزي ، أو الطرفي ، أو توصيلات القلب ، تكون أكثر حساسية لفعل السموم عن الخلايا الأقل تخصصاً ، مثل : خلايا العضلات ، والدهون ، والعظام . ولقد وجد مع العديد من المواد حدوث تأثير كلي ، مثل : تأخير النمو ، وتقليل النشاط الطبيعي ، وهذا التأثير قد لا يحدث عند معدلات الامتنصاص التي تسبب تحلل وتحطيم جسيم للأنسجة . وهذا يوضح الحاجة للدراسات التوكسيكولوجية التكميلية ، مع الأخذ في الاعتبار التغيرات التشريحية المرضية .

ولقد تأكدت مقدرة بعض الحشرات على تحمل الكميات الزائدة من مبيدات الـ d.d.t ، وسادس كلورور البنزين ، والعديد من المواد غير العضوية ، مثل الزرنيخات ، بينما لم يثبت حدوث هذه الظاهرة بنفس الدرجة مع الحيوانات . وإذا أظهر السم تأثيراً معنوياً ضاراً على نسيج أو عضو أو جهاز معين ، فإنه يسبب أحد التغيرات التالية : تنشيط Stimulaion ، أو تدهور Depression ، أو تحلل Degeneration .

ثالثاً : الفعل التخصصي للمبيدات الحشرية Specific action of insect poisons

واجهت محاولة ربط التأثير السام للمبيد بالفعل على مركز أو مكان معين داخل جسم الحشرة صمومات بالغة ، لأن الفحص المستولوجي للحشرات المسممة Poisoned insects لا يعطى عن طريق دراسة الأنسجة والأعضاء المصبوغة نفس الملاحظات التي نحصل عليها من الأنسجة الحية ، ولذلك فإن التغيرات المرضية التشريحية Histopathological في بعض أعضاء جسم الحشرة قبل الموت مباشرة تشير إلى فعل ومكان التسمم الذي حدث فيه خلل وعدم انتظام في عمليات التمثيل Metabolic dearrangement .

ولقد تأكد من حدوث تغيرات هستولوجية في النسيج الطلائى المبطن للمعى الأوسط في الحشرات التي تناولت غذاءً مسمماً بالزرنيخات ، أو الزرنيخت ، أو الفلوريد ، أو الفلوروسليكات ، حيث إن هذه الخلايا ضرورية جداً لعمليات الهضم والامتصاص ، مما يمكن معه القول بأن موت الحشرة في هذه الحالة هو نتيجة لتأثير تحطيم هذا النسيج . ويحدث الضرر كذلك إذا حقن الزرنيخت في فراغ جسم الحشرة . وبالمثل تشير التغيرات في المخ أو العقد العصبية في الحشرات التي عوملت بأحد السموم العصبية ، مثل : البيرثرينات ، والثيوسينات إلى أن هذه

الأنسجة هي المكان الحقيقي لفعل السموم True site .

ولا يمكن إثبات حدوث الفوضى في ترتيب الأنسجة أو التعطيل الفوري بعد تعاطي السم بالفحص المستولوجي . ويتطلب إثباته استخدام الطرق الفسيولوجية لمعرفة أين وكيف يسلك الحيوان المسمم أو السيج الذى تأثر بالسم سلوكاً غير عادى ، كما يمكن استخدام الطرق البيوكيميائية لتوضيح درجة تأثر العمليات الحيوية الكيميائية بالسم . ويمكن إثبات التغيرات المرضية بعد حدوث التسمم مباشرة في الألياف العصبية ، والتي تؤدي إلى إفساد التركيب الدقيق للستوبلازم والأغلفة بالفحص تحت الضوء المستقطب Polarized light .

ومن المستحيل القول أن المركب له فعل أساسى واحد حتى يحدث التسمم ، لأن العمليات الحيوية عديدة جداً ، ويتوقف بعضها على الآخر . ويجب أن يوجه المشتغلون بالأمراض اهتمامهم — وبدقة — للتغيرات الواضحة التي تحدث في بعض الخلايا والأنسجة ، أما الفسيولوجيون ، فعليهم التركيز على ما يفسد وظائف بعض العمليات الحيوية ، كما يجب أن يتناول المشتغلون بعلوم الكيمياء الحيوية تنبيط بعض الأنظمة الإنزيمية بواسطة السموم المختلفة . وإثبات التأثير على تنبيط نشاط الإنزيمات ليس نهاية المطاف في إلقاء الضوء على فعل المبيدات . ويمكن الحصول على هذه المعلومات مع التجهيزات التي تنزع فيها الإنزيمات من الأنوية والستوبلازم ، أو الجدار الخلوى . لذا من الضروري أن نوجه الاهتمام لاكتشاف المواضع أو المجموع النشطة ، أو معرفة ما إذا كان هدمها أو تعطيلها يحدث التأثير .

ومن الناحية العملية ، فإن التوكسيكولوجى يتعلق ويرتبط بالمواد ذات السمية العالية ، كما يشتمل على المواد التي تحدث تأثيرات سامة وضارة إذا ما استخدمت بتركيزات عالية ، مثل : كلوريد الصوديوم . وفي دراستنا هذه سنتناول المواد التي تستعمل بمجرات تترولوج بين ٠,١ — ٢٥ ملليجرام/كيلوجرام من وزن الجسم ، وهي التي تمثل لو وزعت بالنسوى ٠,١ — ٢٥ جزءاً في المليون ppm . وهذا التصور يكون صحيحاً لو كان السم ذا طبيعة تخصصية ، مما يستبعد ارتباطه بأحد مكونات الجسم الموجودة بوفرة ، أو في حالة إحدائه تحلاً في أحد مكونات الجسم الموجودة بكميات ضئيلة وضرورية لمقومات الحياة . وفي العادة فإنه مع الجرعات التي تكون كافية فقط لإحداث القتل ، فإن السم يهاجم مكوناً واحداً فقط من مكونات الجسم وأما في الجرعات العالية ، فإن السم قد يؤثر على أكثر من مكون واحد . وهنا يبرر سؤال ، وهو لماذا يملك السم هذه الخاصية ؟ وعلى سبيل المثال .. لماذا يحدث غاز الخردل ألكلة Alkylation للحمض الأمينى Guanine الخاص بالأحماض النووية ، بينما تعمل المركبات الفوسفورية العضوية على فسفرة الحمض الأمينى Serine لإنزيم الكولين إستريز . ويدل التفسير في منتهى الصعوبة ، خاصة مع التفاعلات الهامة التي تحدث مع الجرعات العالية . وتحتوى المراجع على العديد من الأبحاث التي تناولت أثر الجرعات العالية من المبيدات الكلورينية والفوسفورية عندما وضعت مع ، أو في تجهيزات

الأنسجة . وكل هذه التأثيرات مجرد علامة على طريق الدراسة ، لدرجة أنه من الصعوبة بمكان أن نحدد أى التركيزات يكون قليلاً للدرجة لا تحدث نسمماً . وعموماً .. يجب ألا تزيد عن ١٠٠ ضعف للتركيزات السامة في الداخل in Vivo ، مع افتراض حدوث توزيع متجانس داخل أعضاء الجسم . وهذا يعنى أن المركبات ذات الوزن الجزيئى ٢٥٠ ، والتي يسوى فيها LD50 ١ ملليجرام/كيلو جرام يكون الحد الأقصى للتركيزات العالية منه مساوياً ٤ , ملليمول ، وهذا يتطلب إثبات وجود تركيز أقل من ذلك بمقدار ١٠٠ مرة ، وكذا إثبات أن الحيوانات التى ستعامل بالـ LD50 ستأثر أجهزتها الداخلية إلى حد كبير . ويمكن تدعيم هذا الافتراض لو أثبتنا أن المشابهات غير السامة لهذا المركب عندما تستخدم بنفس الجرعات لا تحدث أى أثر ضار على الأجهزة التى أضيرت مع المركب محل الدراسة .

رابعاً : أعراض التسمم بالمبيدات الحشرية Symptomatology by insecticides

يعطى تقسيم المبيدات الحشرية — تبعاً لكيفية عملها — تصوراً لا بأس به عن الأعراض المنتظر حدوثها عند التسمم بها . ومن الصعوبة محاولة معرفة المركب من أعراض التسمم ، أو حتى قصر مجموعة من الأعراض على مجموعة من المبيدات ، فقد تؤثر حالة الحشرة وطورها على الأعراض . فالطريقة تختلف عن الحشرة الكاملة حتى لو تعرضنا لنفس المبيد . كما أن طريقة دخول المبيد من العوامل المحددة لأعراض التسمم ، فلا وجه لمقارنة الأعراض السريعة للمدخلات والسوموم باللامسة بتلك الأعراض الناتجة عن السوموم المعدية .

ويمكن تقسيم المدخّنات تبعاً للأعراض التى تحدثها :

(أ) سموم مخدرة Narcotic poisons : مثل CCL4 ، CS2 ، HCN ، وهى تمتاز بقدرتها على الذوبان فى الدهون .

(ب) سموم مهيجة Irritant poisons : مثل الكلوروبكرين ، وبرومور الميثايل ، وثاني أكسيد الكبريت . وتتميز بإطلاقها للأحماض داخل الأنسجة المتأثرة .

وهناك الكثير من المبيدات باللامسة ، مثل : الثيوسانات ، والبيرثينات تحدث تأثيراً مخدراً أو صدمة عصبية للحشرة Knock down ، وتشابه الأعراض التى تلاحظ فى الحشرات تحت تأثير الأنقرة المخدرة مع أعراض نقص الأكسجين Anoxia ، والتى تؤدى إلى تكثف كروماتين أنوية الخلايا العصبية للحشرات المخدرة بالزيوت أو البيرثينات .

ومن مميزات السموم العصبية قدرتها على إظهار الأعراض فى أربع مراحل هى :

(أ) المرحلة الأولى : التهيجات Excitation

(ب) المرحلة الثانية : الارتجافات (التشنج) Convulsions

(ج) المرحلة الثالثة : الشلل Flaccid paralysis

(د) المرحلة الرابعة : الموت Death

وتظهر المذخنت المذخرة ثلاث مراحل من الأعراض فقط هي : التهيجات — الشلل — الموت ،
بينما لا تظهر مرحلة الشلل مع المذخنت المهيجة . وتظهر مرحلة الشلل باستخدام السموم العصبية
بصورة سريعة وواضحة على هيئة :

(أ) شلل ارتخائي Flaccid paralysis : أى ترتخي العضلات نتيجة الشلل ، كما في حالة الروتيون .

(ب) شلل انقباضى Tetanic paralysis : أى تنقبض العضلات في مكان العنق والفك نتيجة
الشلل ، مثل الد.د.د.ت .

وهناك مقياس آخر للأعراض في السموم التنفسية ، وهو مقياس التنفس .

تأثير المبيدات الحشرية على معدل التنفس في الحشرات

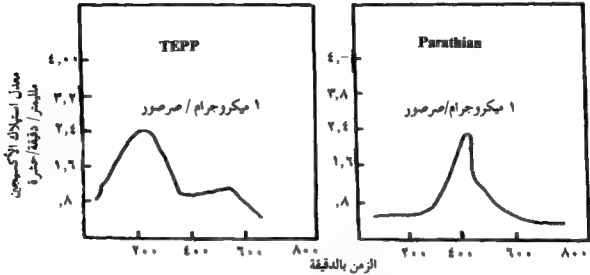
Effect of insecticides on respiratory rate of insects

وجد أن السموم العصبية ، مثل : الد.د.د.ت ، والميثوكسي كلور ، واللندين ، و TEPP ،
والبيرثرينات ، والنيكوتين كلها تسبب زيادة سريعة وواضحة في معدل استهلاك الأكسجين . وفي
حالة التوكسافين ، والكلوردان ، والمبتاكلور ، والألدرين ، والديلدرين ، والباراثيون يلاحظ أن
فترة الزيادة السريعة في معدل استهلاك الأكسجين تسبقها فترة حمول تستمر من ٣٠ دقيقة إلى
٦ ساعات ، بينما يسبب سيانيد الأيدروجين والثيوسينات انخفاضاً سريعاً ومستمر في معدل
التنفس . وفي حالة الروتيون والرانيا ، فإن هذا الانخفاض يسبقه ارتفاع فوري بسيط في معدل
التنفس . وعندما تبدأ مرحلة الشلل ينخفض معدل استهلاك الأكسجين في جميع الحالات السابقة ،
بينما يستمر إنتاج ك أ_٣ باستمرار وبمعدل متزايد أو ثابت ، مؤدياً إلى زيادة معامل التنفس . وعند
تحديد الجرعة السامة يجب أن يؤخذ التأثير الفوري في الاعتبار ، لذا يفضل اختيار جرعة متوسطة من
السم شكل (٢ - ١) .

تأثير المبيدات الحشرية على حركة قلب الحشرات

Effect of insecticides on heart action of insects

من المحتمل أن تكون الحركة الذاتية Automatism في قلب الحشرات عضلية المنشأ Myogenic ،
ولا يمكنها أى تأثير عصبى ، حيث إن القلب يستمر في الانقباض حتى بعد موت الحشرة ، أو بعد
فصله من الجبل العصبى البطنى ، ومع ذلك .. فإن معدل Rate ومدى Amplitude النبض Beat يخضع
للتحكم العصبى . ويعمل الأسيتايل كولين على تزايد نبض القلب في الصرصور ، ويظهر الشلل
نتيجة لاستخدام الأتروين . وهناك نظرية تشير إلى أن الإسراع في نبض القلب يحكمه النظام



شكل (٢ - ١) : معدل استهلاك الأكسجين في الصرصور الأمريكي عند حقنه بمبيد TEPP والباراليون .

الكولينري Cholinergic accelerator . ويتم تنبيه القلب لبدء البض باستخدام مادة الأدرينالين . كما يتوقف القلب عن العمل بالمعاملة بمادة Ergotamine ، ولذا يقال إن عمل القلب ينظم بواسطة النظام الأدريناليني المحدد للضربات القلبية Adrenergic pace maker . وقد أظهرت المبيدات الحشرية تأثيراً واسعاً على معدل ضربات القلب .. فمثلاً :

١ — يؤدي السم العصبي Anabesine إلى زيادة معدل نبض القلب في حشرة Nematus إلى أربعة أضعافه ، هذا إذا كان الحبل العصبي للحشرة سليماً . وتتنخفض هذه الزيادة أو تنعدم إذا تأثر الحبل العصبي أو تم إتلافه .

٢ — يعمل الباراثيون والنيكوتين على زيادة معدل النبض Pulsation rate في قلب حشرة Stenopelmatus المعزول ، وليس لد.د.ت أي تأثير على قلب هذه الحشرة .

٣ — عند معاملة السموم العصبية ، مثل : البيرثرين ، والنيكوتين على الصرصور لوحظ حدوث شلل في الزوائد والأجزاء الطرفية قبل توقف القلب بفترة طويلة .

٤ — عند معاملة المدخات ذات الصفة التخديرية (مثل رابع كلوريد الكربون) على الحبل يحدث الشلل الكامل للجسم خلال دقيقة واحدة ، وقد يستمر نبض القلب لمدة ١٥ دقيقة بعد المعاملة . وباستخدام مواد غير مخدرة ، مثل : الفورمالدهيد ، لا يتوقف القلب عن العمل إلا بعد ساعة من حدوث الشلل . وعند معاملة يرقات Ephestia برابع كلوريد الكربون تحدث زيادة فجائية في معدل نبض القلب ، يعقبها انخفاض في معدل النبض بصورة ثابتة .

٥ — المركبات التي تسبب انخفاض معدل التنفس ، مثل : الروتينون ، وحمض الأيدروسيانيك تسبب انخفاضاً في معدلات نبض القلب .

٦ — هناك كثير من المركبات تحدث تأثيرات أو تغيرات في معدل نبض القلب عند حقنها داخل جسم الحشرة ، حيث تسبب خللاً في التوافق الزمني لحركات الانقباض Synchronization ، أو قد تسبب انعكاسات في نبض القلب . وفي بعض الحالات قد يتوقف القلب عن النبض ، ثم يستعيد نشاطه بعد فترة قصيرة . وعموماً .. فإن التوقف الكامل لنبض القلب لا يظهر كتأثير فوري للمعاملة بالمبيدات ضد الحشرات .

٧ — أظهرت المبيدات الكلورينية والفوسفورية العضوية تأثيراً ضعيفاً على نبض القلب بالمقارنة بغيرها من المبيدات .

٨ — تعتبر مركبات الروتينون والداي نيترو من المبيدات التي تظهر تأثيراً واضحاً على قلب الحشرات السليمة ، حيث يبطئ الروتينون من نبض القلب بالتدرج . أما الداي نيترو ، فهي تنبه نبض القلب أولاً ، ثم يزداد النبض بشكل غير طبيعي ، ثم يتوقف نبض القلب بشكل فجائي .

Mode of Killing

خامساً : كيفية إحداث القتل

من الطبيعي أن أى كائن حي يمكن أن يقتل ميكانيكياً . وجميع أنواع القتل ما هي إلا صور من الخلل ، حيث إن الكائنات الحية تتركب من نظام مدروس ومحكوم بقدره الخالق « سبحانه وتعالى » ، مما يجعل مكوناته العضوية وغير العضوية تعمل بنظام دقيق يؤدي إلى استمرار الحياة ، مثل : عمليات تخليق مصادر الطاقة ، وكذا تخليق مكونات الجسم والحركة وأجهزة التناسل . وكل هذا يتوقف على النظام المتكامل والفعل المشترك لكل هذه المكونات المنظمة . وتختلف الكائنات عن بعضها في اختلاف أماكن وسل الخلل التي تؤدي إلى الوفاة في كل منها . فمثلاً تتمكن بعض الحشرات من الحياة حتى لو قطعت الرأس ، وكذلك تتحمل الحنق لعدة أيام ، ولكن معظم الكائنات يحدث لها اضطراب وخلل مميت بأى من الطرق الثلاث (الميكانيكية والطبيعية والكيميائية) . والتقسيم الثلاثي لكيفية القتل قد يكون في بعض الأحيان عشوائياً ولكن يؤدي الغرض المطلوب لحد ما . فالقتل الميكانيكي Mechanical يعنى تعطيل الكائن كما يحدث عند قتل الذباب بالمضرب ، أو بالنار ، أو بالهرس ، أو بالمواد الخداعية ، مثل الطعام الخادع Tangle—Food ، والبولى بيوتينات ، وكذلك بالمواد الكاشطة Abrasives ، مثل : المساحيق الخاملة . أما القتل الطبيعي Physical ، فهو يعنى المواد التي تسبب القتل عن طريق تداخلها مع مكونات الجسم بطريقة طبيعية وليست كيميائية ، مثل المدخنات ، والمذيبات العضوية ، والتي يعتقد أنها تسبب القتل عن طريق

إحداثها لتحورات ضارة في النظام الدهنى الحيوى Lipid biophase ، وكذلك مشتقات السيليكا Silica aerogels التى تدمص دهون الكيوتيكلى ، وتؤدى إلى إحداث الجفاف Desication . ومن أهم السمات المميزة للسموم الطبيعية : اعتيادها إلى حد ما على التركيب الدقيق ، ووجود درجات بسيطة من التخصص ، وتشابه أعراضها بالرغم من اختلافها في المجموعة الكيميائية ، وهى تتسلى في انخفاض الأثر السام الناتج عنها ، وكذا حدوث التأثيرات العكسية ، حيث يمكن أن يشفى الكائن الحى بعد معاناته لوقت ما .

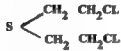
ومن أكثر المواد جذباً للاهتمام والدراسة للعديد من الكيميائيين والبيولوجيين تلك المواد التى تحدث القتل الكيميائى عن طريق تفاعلها بدرجة عالية من التخصص مع مكونات الجسم ، وهذا القسم يشمل معظم المبيدات الحشرية . وفي بعض الحالات تشتمل أهم التفاعلات الكيميائية على تكوين رابطة تعاونية ، كما في الهيدرازينات التى تتفاعل مع فيتامين ب_٦ (البيريدوكسال فوسفات) لتتكون قاعدة « شف » Schiff base ، وكذا مع الكربامات التى تحدث كريمة لإنزيم الكولين إستريز . وفي بعض الحالات الأخرى قد تتكون روابط ضعيفة ، مثل الروابط الأيونية ، وروابط فاندرالس ، أو رابطة الأيدروجين . ولكن وفقاً للتخصص الجزئى للتفاعلات السالفة الذكر يمكن أن نقسم الفعل الكيميائى بوضوح تام كما يحدث مع مثبطات الإنزيمات العكسية ، مثل : المألونات ، والمواد العضوية الأخرى . وفي بعض الحالات يصعب تقسيم الأثر السام كما في الأيدروجينات الكلورينية التى يبدو أنها تحدث تحويرات متخصصة للمشتقات الكهربية لمكونات العصب ، والتى يعتمد حدوثها على النشاط والتركيب الكيميائى للمركب نفسه .

سادساً : تتابع حدوث التسمم حتى الموت

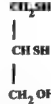
The causal chain leading to death

من المحتمل أن العالم الفرنسى Claude Bernard أول من أثبت أن السموم تسبب القتل عن طريق تفاعلها وتداخلها مع مكونات الجسم الحيوية لاستمرار الحياة . ففي منتصف القرن الماضى وجد هذا العالم أن النبات المسمى Curare ، والموجود بوفرة في جنوب أمريكا يحدث أثره السام عن طريق إيقاف عمل الموصلات العصبية العضلية Neuromuscular junction ، وأن أول أكسيد الكربون يتفاعل مع الدم ليوقف ويثبط مقدرته على حمل الأكسجين . ومن مفهوم حدوث مجموعة من الأعراض البالغة التعقيد أصبح تفسير تداخل السم مع مكونات الجسم أمراً مقبولاً وحاسماً ؛ مما دعا الباحث محاولة الكشف عن مكان ونوع الضرر اليوكيميائى Biochemical Lesion . ولقد تم ذلك عام ١٩٣١ بواسطة العالم Rudolph Peters الذى أثبت أن نخر الحماض الطائر الذى يعانى من نقص الثيامين غير قادر على أكسدة البيروفات ، لأن الإنزيم المسئول عن هذه العملية ، وهو Pyruvic - Oxidizing enzyme يحتاج للثيامين كعامل مساعد . واستمراراً لهذا المفهوم أوضح أن الضرر اليوكيميائى الذى يحدث في حالات التسمم بالمركبات الزرنيخية وبغاز الخردل ناتج من تفاعلها مع مجاميع الكبريت

الأيدروجينية Sulfhydryl . ومن هذا الكشف تم تجهيز مادة مضادة لهذا الفعل السام — Antidote ضد غاز الخردل . ويمثل مضاد التسمم المصدر البديل لجميع SH التي سيتفاعل معها الغاز ، كما يتضح من التركيب الكيميائي .



غاز الخردل الكبريتي



المادة المضادة للتسمم
بغاز الخردل الكبريتي
BAL

ولقد أحدث هذا الكشف مفاجأة كبيرة جداً في الوسط العلمي ؛ مما دعا إلى ظهور العديد من النظريات والاكتشافات التي أدت إلى ترسيخ مفهوم أن التأثير الضار للعديد من الأدوية والفيتامينات والسموم الأخرى يرجع إلى تفاعلها مع الأنظمة الإنزيمية . والآن أصبح من الصعوبة بمكان تجاهل أماكن الضرر البيوكيميائية كشيء بدوي لا بد من معرفته . وبما يكمل الصورة ضرورة معرفة أو الكشف عن أماكن التأثير الفسيولوجية Physiological lesions . ومازالت هذه الأماكن تحتاج لمزيد من الدراسة . ومن المقترح أن تتم دراسة هذه المواضيع في الحالات التي تتفاعل فيها المواد السامة مع مكونات أخرى بخلاف الإنزيمات ، والتي لها علاقة بالوظائف الحيوية فيما يسمى بالنظام الخلوي المتكامل . ومن أحسن الأمثلة على ذلك : المركبات التي تؤثر على التوصيل العصبي .

ويجب أن ندرك مفهوم التخدير dormitive argument ، فقد شرح العالم Moliere أسباب حدوث النوم بواسطة الأفيون opium ، وأشار إلى أن هذا النبات يحتوي على مادة التخدير الأساسية . وهناك مثال آخر .. فلقد فسر فعل الفلوروكالات القاتل على الفئران عن طريق إيقاف عمل إنزيم ال Aconitase . كما أن المركبات الفوسفورية العضوية تقتل الحشرات عن طريق تثبيط إنزيم الكولين إستريز ، وفي بعض الحالات يصبح من الصعب محاولة رسم تصور لتتابع حدوث القتل كنتيجة لتثبيط فعل هذا الإنزيم ، بالرغم من أن حدوثه مؤكد . وفي الجانب المقابل يمكن تتبع خطوات تسمم العديد من الثدييات بالمركبات الفوسفورية بالترتيب حتى حدوث الوفاة ، فمثلاً يحدث أولاً تثبيط لنشاط إنزيم الكولين إستريز ، ثم تراكم لمادة الأسيتايل كولين ، ثم حدوث تنابع في خلل العضلات ، ثم فشل في عملية التنفس يتبعها الموت ، نظراً لنقص الأكسجين في المخ . أما في الحشرات ، فيتم تثبيط نشاط إنزيم الكولين إستريز ، ويليه تجمع للأسيتايل كولين . وحيث إن التنفس يحدث بالانتشار السلبي Passive diffusion ، وحيث إن الحشرات تستطيع تحمل نقص الأكسجين ، فإن باقي

السلسلة يختلف عما ورد ذكره في الثدييات ، وهذا الأمر مازال غير معروف حتى الآن . ويعتبر الأساس الوحيد الذى يمكن الاعتماد عليه لتفسير قتل الحشرات بفعل المركبات الفوسفورية العضوية من خلال تثبيطها لنشاط إنزيم الكولين إستريز هو ثبوت حدوث علاقات بين السمية وتثبيط نشاط إنزيم الكولين إستريز . وقد لاقى هذه العلاقة قبولاً من بعض العلماء ، مثل KLY ، ولكنها غير كافية في نظر أشهرهم ، وهو العالم Chadwick .

سابعاً : المعلومات الكيميائية الواجب معرفتها ووضعها في الاعتبار

Back ground chemistry

على المشتغل بعلم السموم في أى من مجالاته الإلمام الكافي بالعديد من المعلومات الكيميائية ، خاصة تلك التى لها علاقة بالعمليات الحيوية التى تحدث داخل وخارج جسم الكائن الحى حتى يتمكن من تفسير الظواهر التى يلاحظها . ومن أهم هذه المعلومات :

١ - المعامل PKa

معظم المركبات ذات الأثر السام ذات طبيعة حامضية أو قاعدية ضعيفة ، ومن ثم فهى تتأين بشكل متتابع في المحاليل المائية . وهذا التأين يكون محكوماً بثابت التشتت أو التفريق Dissociation Constant للمركب ، وكذلك تركيز أيونات الأيونات في المحلول والأحماض القلوية هي تلك التى تتأين بسهولة وتعطى البروتونات ، وحتى على درجات الـ pH المنخفضة ، ومن هنا تكون لها قيم pka منخفضة (مثل حامض الخليك الثلاثى الكلور ٠,٧) أما القواعد القوية ، فهى تتأين بسهولة في الوسط الحامضى العالى ، ومن ثم يكون لها pka عال ، مثل الإيثانيل أمين (١٠,٧) .

وتأين حامض الخليك يحدث تبعاً للمعادلة التالية



وكما هو واضح ، فإن التفاعل عكسى ، ولا بد أن تتجه مكوناته ناحية الأتزان ، وهنا يحسب ka ، وهو ثابت التفريق Dissociation constant ، من المعادلة .

$$ka = \frac{\text{تركيز ك يد}^- \times \text{تركيز يد}^+}{\text{تركيز ك يد}}$$

وطبيعى أن الكميات النسبية لأيون الخلات وحامض الخليك تتوقف على تركيز أيونات الأيونات ، ومن ثم يتم ضبط تركيز (يد⁺) مع الوسط الكيميائى المنظم Buffer ، ويعرف الـ pka على أنه اللوغاريتم السالب لـ ka ، حيث إن ka التى تساوى ١٠ تعنى pka = ٦ . وفى المقابل ، فإنه عند ضبط حموضة pH المحلول حتى pka ، فإن تركيز الخلات يساوى تركيز حامض

الأحماض ، فمثلاً مادة الداي ميثايل أمين في الماء تسلك تبعاً للمعادلة :



وهنا يمكن تطبيق المعادلة مباشرة . وقديماً استخدم الاصطلاح pK_b للقواعد ، ولكن يمكن القول الآن إن $pK_b = 14 - pK_a$ بعيداً عن مجموعة الكربوكسيل ، فإن تأثيره يقل بسرعة . وعند إضافة مجموعة ك يد⁻ واحدة ينتج حمض الكلوروبروبيونيك ($pK_a \approx 4.1$) . ويؤدي إدخال مجموعتين ك يد⁻ إلى تغيير الـ pK_a إلى 4.5 .

أما القاعدية ، فتعني القدرة على الارتباط بالبروتونات ، ويعني الـ pK_a المنخفض في هذه الحالة قاعدة ضعيفة ، ومن ثم يبدو أن التركيز العالي من البروتونات (حموضة منخفضة) يكون ضرورياً قبل أن تقوم القاعدة بالارتباط بالبروتونات . وتقلل المجموع المحبة للإلكترونات القريبة من أماكن الارتباط Binding Sites من الصفات السالبة للمكان Site ، ومن ثم تضعف قدرته على الارتباط بالبروتونات ، وتضعف قاعدته .

وتبعاً للمعادلة Henderson—Hasselback ، فإنه من السهولة عندما تكون الحموضة أقل من pK_a بمقدار الوحدة ، سواء أكان مع الأحماض أم القواعد ، فإن ٩٠٪ يحدث لها تأين ، وبالعكس إذا كانت قيمة الحموضة أعلى بمقدار وحدة من الـ pK_a ، فإن ١٠٪ فقط لا يحدث لها تأين . وعندما تكون أعلى بوحدتين ، فإن ٩٩٪ لا تتأين .

وأهمية هذا العامل من الناحية التوكسيكولوجية تنحصر في اختلاف الصور المتأينة وغير المتأينة في درجة القطبية ، وبالتالي تختلف في درجة التخلل والتوزيع في الوسط . ومن المعروف أن درجة حموضة الوسط الفسيولوجي تكون غالباً ٧ ، وعليه .. فإن القواعد ذات pK_a أكثر من ٧ تكون معظمها في الصورة المتأينة ، وتسلك سلوكاً مختلفاً تماماً لتلك التي لها pK_a أقل من ٧ ، والتي يكون معظمها في صورة غير متأينة . ولقد ثبت أنه يمكن تغيير الـ pK_a لأي مركب عن طريق عمليات إذلال كيميائي للمجماع في الجزئية .

Acidity and basicity

٢ - الحموضة والقلوية

الأحماض كما هو معروف هي تلك المواد الكيميائية التي تطلق بروتونات (مثل أيونات الخليك ، ويعني تأين ٥٠٪ من الحامض ، وهذه حالة خاصة . أما القاعدة الأكثر شيوعاً ، فقد تم وضعها بواسطة Henderson-Hasselback

$$pH = pK_a - \log \left(\frac{\text{protonated}}{\text{unprotonated Form}} \right)$$

ومن مميزات استخدام الاصطلاح Protonated Form مع حامض الخليك ، والاصطلاح Unprotonated Form مع أيون الخلات أنه يمكن تطبيق هذه المعادلة مع القواعد ، علاوة على

الأندروجين) . وكلما زادت قوة الحامض كلما ازداد ميله لطرد البروتونات . والأحماض الضعيفة يكون لها pKa عال ، ولابد أن يعاق الوسط من نقص في البروتونات (pH عال) قبل أن تتمكن هذه الأحماض من إطلاق بروتونها . ففي حالة حامض الخليك وحامض الكلوروأستيك نلاحظ أن الكلورين في الحامض الأخير يجعل الأكسجين الأندروكسيل عاباً للإلكترونات بدرجة أكبر ، نتيجة للتأثير التوصلي ، وبالتالي يربط الأكسجين البروتونات بصورة أقل قوة ؛ مما يسهل انطلاقها ، ومن هنا كان الكلور أستيك أقوى من حامض الخليك .

ثامناً : ميكانيكية إحداث الأثر السام

Mechanisms of toxicity

يمكن القول بوجه عام أنه توجد أربعة أنواع من ميكانيكية الفعل السام . ويعتمد هذا التقسيم على كيفية إحداث السم لأثره السام :

Reaction with enzyme

١ - التفاعل مع الإنزيم

من المعروف أن تسمم أى إنزيم داخل سلسلة التمثيل الرئيسية يؤدي إلى التأثير على السلسلة كلها ، محدثاً تأثيراً ضاراً على الكائن الحي . ولقد أطلق على إيقاف نشاط أى إنزيم ضروري اصطلاح موقع الضرر البيوكيميائي Biochemical lesion ومن أبرز الأمثلة على التأثير المميت الذي يحدث نتيجة الفعل السام على إنزيم واحد هي :

(أ) السيانيد الذي يثبط إنزيم السيتوكروم أكسيداز ؛ مما يؤدي إلى إيقاف الأكسدة الهوائية والموت في خلال دقائق قليلة .

(ب) مثبطات MFO التي تؤدي إلى خلل واضطراب في عملية نقل السبالات العصبية بين نقاط الاتصال نتيجة تأثير وسيلة الانتقال Neuromascular بين الأعصاب السمبثاوية والعضلات والغدد .

(ج) المركبات الفوسفورية العضوية أو الكربامات التي تحدث تثبيطاً في إنزيم الكولين إستريز وغیره من الإسترازات العصبية ؛ مما يؤدي إلى خلل في النقل خلال الشبك للسيالات في مناطق الاتصال العصبي العضلي .

Reaction with protein

٢ - التفاعل مع البروتين

يوجد كثير من المركبات التي تؤثر على التركيب الطبيعي لبعض البروتينات ، وتؤدي إلى ظهور أعراض تسمم في الإنسان وغيره من الثدييات والدجاج . ولقد أدت معاملة الفئران بمادة الـ B-APN (B-Amino propionitrile) إلى زيادة معدل ذوبان الكولاجين ؛ مما ينعكس أثره على زيادة

معدل خروج المينروكسي برونين في البول ، ثم يعود معدله للمستوى الطبيعي عند إيقاف المعاملة بال-B-APN . والنتيجة ظهور أعراض معقدة تشمل شلل العمود الفقري بعد إحداث ضرر في الأنسجة الهيكلية والضمامة ، وهو ما يطلق عليه Osteolathyrism ولقد ثبت وجود ثلاث نقط تعتبر كأهداف يعمل عليها مثل هذه المركبات B-APN وغيره من Lathyrogens على البروتينات ، وهي إيقاف أو تعطيل مجاميع الألدهيد ، وإحداث خلل واضطراب في الارتباطات ، ومنع تكوين الروابط الألدهيدية العابرة .

Cell injury

٣ - تحطيم وإلحاق الخلايا

تسبب معظم المبيدات الحشرية غير العضوية تلفاً للخلايا عندما تنفذ داخل الخلايا الحية . فمادة ال Beryllium عندما تنفذ في النسيج الحى تسبب تأثيرات ضارة بالغة وخطيرة .

Lethal Synthesis

٤ - تخليق مواد سامة

على سبيل المثال .. فإن المادة المضادة لعمليات التمثيل التابعة لـ Nicotine amide ، وهي 6-AN (6-Amino nictonamide) لها خصائص وصفات سامة . وتعتبر الأعراض الناتجة عنها ملفقة للنظر ، حيث تتميز بتأثير متأخر وغير عكسي في الحيوانات التي تقاوم التسمم الحاد . ويظهر التأثير الرئيسى على هيئة شلل تشنجى Spastic paratysis الذى يؤثر مباشرة على الطرف الخلفى . ويبدأ تأثير 6-AN مع بداية تخليق النيوكليوتيدات التى تحتوى 6-AN في الأعضاء المختلفة . ولقد اتضح أن النيكوتين أميد وغيره من المركبات القريبة منه في التركيب ، مثل 3-actyl pyridine ، هى المسببة لهذا التسمم ، وكذلك يتحول 6-AN في الداخل إلى الأدينوسين داي فوسفات ريبوز .

الفصل الثالث

فارماكولوجيا الأعصاب في الحشرات

أولاً : التوصيل العصبي .

ثانياً : النقل الإصالي .

ثالثاً : أنواع الإستريجات .

رابعاً : أثر المبيدات الحشرية على النظم الحيوية في العصب .

الفصل الثالث

فارماكولوجيا الأعصاب في الحشرات

Pharmacology of insect nerves

تحدث معظم المبيدات الحشرية تأثيرها القاتل للحشرات من خلال الجهاز العصبي ، ويرجع ذلك إلى حساسيته الفائقة ، كما أن الضرر الذي يحدث للجهاز العصبي لا يمكن إصلاحه Irreversible damage أو تفاديه ، فهو لا يتحمل أى خلل مهما كان ضئيلاً . ويمكن القول إن المبيدات السامة التي تهاجم أهدافاً أخرى غير الجهاز العصبي يكون تأثيرها نهائياً عليه ، مثل سموم القلب Atropine ، وكذا السموم التي تثبط قدرة الدم على حمل الأكسجين ، مثل CO_2 ، حيث إنها تمنع وصول الأكسجين بكميات كافية للمخ ، الأمر الذي يؤدي إلى حدوث أضرار بالغة للمخ تؤدي إلى الوفاة نتيجة توقف الجهاز العصبي عن العمل . وقد وجد أن النيكوتين والأيزرين والبيلوكرين تحدث تأثيراً تنبيهاً في أعصاب الصرصور . وعند رفع تركيز كل من النيكوتين والأيزرين يوقف هذا التأثير . ويعمل الأتروپين على منع التأثير التنبيهي لمادة البيلوكرين في أعصاب الحشرات ، كما يظهر نفس التأثير على الأعصاب ذات النظام الكوليني بالجهاز العصبي الباراسمبثاوى في الفقاريات . وعلى العكس من ذلك .. فإن مادة الأستركتين تعمل على تنبيه الجهاز العصبي المركزي في الفقاريات ، بينما تخفض هذا التنبيه في أعصاب الحشرات ، حيث لوحظ أن حقن رأس mantis بهذه المادة يسبب شللاً في زوائد الرأس ، كما يؤدي إلى فقد العضلات لشكلها المميز . كما لوحظ أن مواد الأدرينالين ، والمستامين ، والكورير التي ليس لها تأثير على الأعصاب في الحشرات عند معاملتها بمجرات صغيرة تظهر تأثيرات واضحة على أعصاب الفقاريات . أما التركيزات العالية من الأدرينالين ، والإستركتين ، والبيكروتوكسين ، والكامفور ، فهي تحدث تأثيراً مهيئاً على حشرات Automeris ، و Melanoplus .

ونظراً لأهمية هذا الموضوع سوف نتعرض للتوصيل العصبي في الحشرات مقارنة بالفقاريات ، حتى يمكن تفهم دور المبيدات الحشرية في التأثير على التوصيل العصبي :

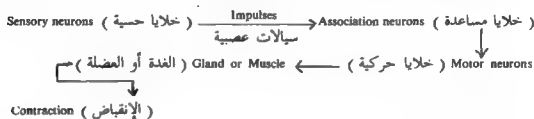
Nerve Conduction

أولاً : التوصيل العصبي

تحدث المبيدات الحشرية ، خاصة الفوسفورية العضوية والكاربامات ، فعلها البيولوجي في

مفصليات الأرجل ، ومنها الحشرات ، وفي الفقاريات عن طريق مهاجتها لنظام النقل العصبي System of neural transmission ، وهى بذلك تتداخل وتوق عمل النظام الحيوى المستهدف . وتؤدى هذه العملية فى النهاية إلى موت الحشرة أو الحيوان . وقبل أن نستطرد فى الحديث عن طريق فعل هذه المبيدات يلزم أن نتعرض لبعض المعلومات الأساسية فى مجال الأعصاب .

يتكون الجهاز العصبي فى الثدييات من الجهاز العصبي المركزى (الحبل الشوكى - المخ) والجهاز العصبي الطرفى الذى يشمل الجهاز العصبي الجسمى (أعصاب جسمية وأعصاب جسمية حركية) والجهاز العصبي الذاتى (ويشمل الأعصاب السمبثاوية والباراسمبثاوية) . أما الجهاز العصبي فى الحشرات ، فهو يتكون من مجموع العقد العصبية الصدرية والبطنية ، بالإضافة إلى المخ والعقدة تحت المريئية . كما يتكون الجهاز العصبي الطرفى فى الحشرات من الأعصاب الحسية التى تعمل على نقل السيالات العصبية Nerve impulses إلى الأعصاب الحركية ، والتى تقوم بدورها فى نقل الأوامر أو الاستجابات Responses إلى الغدد والعضلات ، والتى تحدث الانقباض Contraction نتيجة لاستقبالها لهذه الاستجابات .



Energy of Conduction

طاقة التوصيل العصبي

هى عبارة عن الطاقة اللازمة لبقاء الغشاء العصبي فى حالة استقطاب Polarization . ويتم التوصيل العصبي أو نقل السيالات العصبية بطريقتين مختلفتان باختلاف المكان الذى تسرى فيه السيالات العصبية :

Axonic transmission

(أ) نقل محورى

وهو نقل كهربائى Electric transmission ، وفيه تنتقل السيالات العصبية عن طريق المحاور العصبية Axons إلى نقطة الالتقاء مع خلية عصبية أخرى ، أو مع العضلات ، أو الغدد .

Synaptic transmission

(ب) نقل اتصالى

وهو نقل كيميائى Chemical transmission وفيه تنتقل السيالات العصبية فى مراكز الشبك العصبية Synapses عن طريق نواقل كيميائية . ويعتبر الأسيتيل كولين Acetyl Choline ، والنورأدرينالين Nor-adrenaline هى النواقل الكيميائية الأساسية المسؤولة عن النقل العصبي داخل مراكز الاشتباك

العصبي ، وهي تعمل على تعظيم أو زيادة التأثير الكهربى فى الأعصاب أو الألياف العصبية المجاورة . تعتبر الخلية العصبية Neuron هى وحدة التركيب فى الجهاز العصبى ، وهى عبارة عن جسم الخلية الذى يحتوى على النواه . وتخرج من جسم الخلية زوائد أو تفرعات شجرية Dendrites ، ويطول أحد هذه التفرعات الشجرية مكوناً المحور Axon ، وهو المسئول عن نقل السيل العصبى من جسم الخلية إلى الخلايا العصبية الأخرى ، أو إلى المستقبلات العصبية Nerve receptors . وفى العادة تتصل الخلية العصبية مع خلية عصبية أخرى ، أو العضلات ، أو الغدد عن طريق الشبك العصبية Synapses ، وهى عبارة عن تفرعات أو زوائد عصبية توجد فى نهاية المحور العصبى .

٩ - انتقال السيلات العصبية المحورى Axonic transmission of impulses

قبل أن نوضح كيفية انتقال السيلات العصبية على طول المحور العصبى ، أو عبر مركز الاشتباك العصبى يلزم أن نفسر بعض المفاهيم الفسيولوجية ، وهى :

(أ) الجهد الغشائى Membrane Potential

تختلف التركيزات الأيونية بالمحور العصبى عن مثيلتها فى السوائل الموجودة خارج الخلايا والقريبة من المحور العصبى . وعموماً .. فإن الغشاء البلازمى يسمح كلية بعبور السوائل وبصورة حرة . يضخ أيون الصوديوم من داخل المحور إلى خارجه بنشاط عال ، بحيث يكون تركيز الصوديوم داخل المحور أقل كثيراً من تركيزه خارج المحور . وهذه الحركة فى النشاط الأيونى للصوديوم مرتبطة بحركة البوتاسيوم داخل المحور . وتتأثر الحركة الأيونية بالكثير من الأيونات العضوية غير القابلة للانتشار بالمحور . ويحكم هذه العملية أو الحركة الأيونية « اتزان دونان Donnan equilibrium » ، حيث يوجد تركيز عال من أيونات البوتاسيوم داخل المحور ، وتركيز عال من أيونات الكلوريد خارج المحور . وكنيجة للإتزان يصبح الجزء الداخلى للمحور ذا شحنات سالبة ، بالمقارنة بالجزء الخارجى للمحور العصبى . ونشأ الجهد Potential بهذه الطريقة ، والذى يعرف بالجهد الغشائى Membrane potential . ويبلغ الجهد الغشائى للمحاور العصبية حوالى ٧٠ مللى فولت . وقد يطلق على الجهد الغشائى أحياناً اصطلاح الجهد السالب Resting potential ، أو جهد السكون .

(ب) الجهد الموجب (جهد العمل) Action potential

يتميز الجهد الموجب عن الجهد المتجدد Generator potential فى أن الأول ثابت فى قوته أو مداه Amplitude . أما الثانى ، فهو يختلف فى قوته . ونشأ الجهد الموجب على غشاء المحور غير المستقطب Depolarization مصحوباً بتغير فى درجة النفاذية . وحينما يبدأ السيل العصبى ينتج تغير فى النفاذية بواسطة الجهد المتجدد ، ولكن حينما يمر السيل العصبى على طول المحور ، فإن التغير يتجدد ذاتياً . والتغير الأول فى درجة النفاذية يكون صغيراً وواضحاً ، وهى عبارة عن زيادة السماح للصوديوم بالنفاذ كنتيجة لسريان أيونات الصوديوم فى المحور فى مستوى أقل من التركيز . وهذه تؤدي إلى سرعة تحول

الشحنات إلى موجبة داخل الغشاء . ويصل الجهد إلى حوالي ٨٠ — ١٠٠ مللي فولت معطياً حالة المظهر المرتفع للجهد $Rising\ phase\ of\ action\ potential$. بينما تكون المنطقة المجاورة في المحور ذات شحنة سالبة . واستمرار السريان العصبي إلى المنطقة المحدودة المجاورة من نقطة عدم الاستقطاب Depolarization داخل المحور يؤدي إلى حدوث تبادل الشحنات . وحينما يصل هذا التيار إلى منطقة بها جهد سالب ، فإنه ينتج حالة ضعيفة من عدم الاستقطاب تصل قوة الجهد بها إلى حوالي ٢٠ مللي فولت ، ويؤدي ذلك إلى ارتفاع درجة نفاذية الصوديوم ، وتصبح الشحنات داخل محور الليفة العصبية موجبة ، ويزيد ذلك من نفاذية أيونات الصوديوم . وبهذه الطريقة .. فإن موجة زيادة النفاذية ، وبالتالي مستوى سريان السيل العصبي ، تتقوى باستمرار على طول الليفة العصبية دون انخفاض .

تتميز فترة نفاذية الصوديوم بقصرها وتبعتها فترة زيادة نفاذية البوتاسيوم كنتيجة لسريان البوتاسيوم خارج الليفة العصبية ، والتي تصبح مرة ثانية ذات شحنة سالبة داخل المحور العصبي . ويطبق على هذا مظهر الانخفاض للجهد الموجب $Falling\ phase\ of\ action\ potential$. وعليه .. فإن الفترة الكلية لمدى الجهد الموجب صغيرة جداً ولا تتجاوز ١ — ٢ مللي/ثانية .

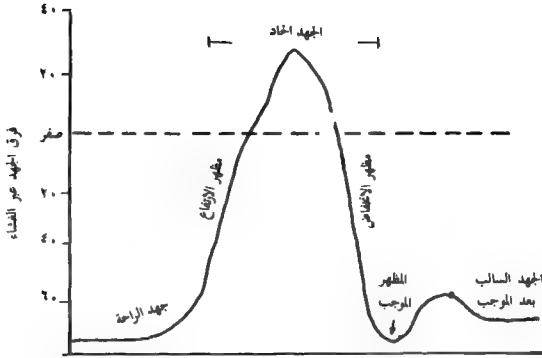
بعد عودة الجهد إلى مستوى الراحة أو السكون فإنه ينخفض قليلاً ، وذلك للنفاذية العالية للبوتاسيوم . ويعرف ذلك بالمظهر الموجب $Positive\ phase$. وبعد ذلك تتجه حركة الجهد للارتفاع قليلاً عن المستوى العادي . ويعرف هذا المظهر بالجهد السالب بعد الموجب $Negative\ after\ potential$. وكنتييجة لاستمرار انطلاق أيونات البوتاسيوم في مرحلة مظهر الانخفاض للجهد الموجب تتراكم هذه الأيونات خارج غشاء المحور العصبي ، وبالتالي تقل إمكانية حركة البوتاسيوم للخارج نتيجة زيادة التركيز . ويستمر (الجهد السالب بعد الموجب) لفترة زمنية محدودة ، ثم يعود الجهد الغشائي في النهاية إلى حالته العادية . وفي الحشرات يقل (الجهد السالب بعد الموجب) في زمنه عن الفقاريات . وقد يرجع ذلك إلى أن الأوعية أو المحافظ الموجودة بين انغمادات العصب تعطى إمكانية أو مساحة أكبر لانتشار البوتاسيوم بسرعة شكل (٣-١) .

بعد نمو الجهد الموجب ، فإن التركيب الأيوني للمحور العصبي يتغير أو ينعكس ، حيث يزداد تركيز الصوديوم ، وينخفض تركيز البوتاسيوم . وإذا استمر عمل المحور العصبي لفترة طويلة ، فإنه يلزم أن تتم عملية أخرى بغرض استعادة حيوية الغشاء العصبي ، بحيث يعود التركيز الأيوني إلى معدله الطبيعي . وهذه تأتي عن طريق مضخة الصوديوم التي تدفع أيونات الصوديوم باستمرار . ومن المحتمل أن يكون ذلك بالتبادل مع أيونات البوتاسيوم .

(ج) انتقال السيل العصبي على طريق المحور

Transmission of impulses along the axon

يغلف الحبل العصبي أو المحاور العصبية غلاف ذو طبيعة دهنية أو ليبيروتينية ، كما أن السوائل داخل وخارج المحاور العصبية تعطى تركيزاً متساوياً الإسموزية Isotonic ، ومع ذلك تختلف



شكل (٣ - ١) : الصغرات في فرق الجهد عبر غشاء البلازما غشور العصب والذي يحدث خلال مرور النبضة أو السعال العصبي .

المكونات الكيميائية داخل العصب وخارجه ؛ وليس أدل على ذلك من أن غمس الكترود Electrode في عصب لا يعمل ، أو في حالة راحة ، ثم قياس الجهد الداخلي للعصب بنقطة خارج المحور العصبي يظهر أن الشحنات الكهربائية داخل العصب أكثر سالبة من خارجه ، مما يدل على أن العصب في حالة استقطاب Polarization . وفي هذه الحالة تكون الخلية العصبية غير قابلة للنفاذ الأيونى . ويقدر فرق الجهد السالب بحوالى ٧٠ مللى فولت . ويرجع الجهد السالب إلى وجود تركيز أيونات البوتاسيوم (K^+) داخل العصب أعلى من التركيز خارج العصب ، وفي نفس الوقت توجد أيونات الصوديوم (Na^+) خارج العصب أكثر من أيونات الصوديوم داخله . ويشار إلى هذا الوضع بحالة الراحة أو الخمول أو السكون .

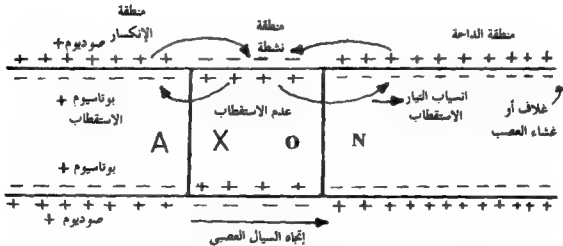
ملحوظة

تضاد أيونات الكالسيوم Ca^{++} أيونات البوتاسيوم K^+ ، ولذا فإن إضافة أيونات الكالسيوم إلى أعصاب سمكة جراد البحر تساوى فعل إزالة أيونات البوتاسيوم . وعموماً .. فإن أيونات الكالسيوم أو المغنسيوم تقلل من نفاذية الغشاء الحلوى ، بينما تزيد أيونات الصوديوم أو البوتاسيوم من مستوى نفاذيتها . وقد يرجع السبب في ذلك إلى أن الزيادة في تركيز أيونات الكالسيوم تزيد من صلابة ونجمد السيترولازم Stiffening .

(د) ماذا يحدث عند إثارة العصب أو عمل صدمة عصبية ؟

تحدث حالة عدم الاستقطاب Depolarization كنتيجة لتنبية العصب ، أى تفقد الخلية العصبية محورها أو راحتها ، وتصبح في حالة نشطة . وعند حدوث الإثارة أو التنبية في أى نقطة على طول المحور العصبى يحدث تغير مفاجئ في الجهد ، بحيث يصبح الجهد الخارجى أكثر سالبية من الداخلى ، ويعود الجهد إلى وضعه الطبيعى بعد مرور النبضة العصبية من المنطقة المثارة إلى المنطقة المجاورة . ويمكن القول إن حدوث الإثارة يؤدى إلى تبادل الشحنات في منطقة الإثارة ، بينما تكون المنطقة قبل أو بعد المثارة في حالة الاستقطاب . ويأتى التغير في الشحنات إلى التبادل الأيونى ، بحيث تصبح منطقة الإثارة منفذة للأيونات ، بينما تكون المنطقة قبل أو بعد المثارة غير منفذة كنتيجة لاستقطابها . ويحدث تحرك انعكاس الاستقطاب من منطقة إلى أخرى على طول المحور العصبى ، وبذلك يتمكن السيل العصبى من المرور والانتقال من منطقة إلى أخرى . وتظهر حالة عدم الاستقطاب في صورة منحنيات حادة Spikes تسجل على جهاز الأوسلو جراف ، كل منها يظهر انخفاضاً في الجهد أو الاستقطاب . وكلما زادت قوة المنبه ، زادت فترة عدم الاستقطاب . وكلما زاد تتابع فقد الاستقطاب ، ازداد ارتفاع المنحنى على الجهاز .

وعليه .. يمكن القول إن مرور انتقال السيالات العصبية على طول المحور العصبى ما هو إلا ظاهرة كهربائية تولد ذاتياً وتحتاج إلى وجود غشاء مستقطب على سطح العصب ، بالإضافة إلى وجود منه يعمل على انعكاس الشحنات في الغشاء عند نقطة البداية ، وعليه .. فإن التوصيل العصبى يرجع أساساً إلى وجود تيار كهربي موضعى صغير يسبب موجة من انعكاس الشحنات تستمر على امتداد المحور العصبى شكل (٣ - ٢) .



شكل (٣ - ٢) : انتقال السيل العصبى على طول المحور العصبى .

ملحوظة

هناك رأى يشير إلى أن الأسيتايل كولين والإنزيمات المفعولة عن تخليقه وتحليله موجودة في المحور العصبي ، ولذلك فإن التغير في النفاذ الأيوني للنشاء العصبي وانعكاس الشحنات ما هو إلا نتيجة انطلاق الأسيتايل كولين ، وتبعاً لذلك .. فإن نظرية التوصيل العصبي خلال المحور العصبي تماثل تماماً تلك التي تحدث خلال الشبك العصبية . فانطلاق الأسيتايل كولين يعمل على تحريك الأيونات داخل وخارج النشاء ، بالإضافة إلى أن انعكاس الشحنات وتحليله بفعل إنزيم الكولين إستريز يعود بالنشاء إلى حالة الاستقطاب ، ولكن من المؤكد أن انتقال السيالات العصبية خلال المحور العصبي ما هو إلا ظاهرة كهربائية . أما خلال الشبك العصبية ، فهو ظاهرة كيميائية .

تتحكم في عملية انتقال السيالات العصبية خلال المحور العصبي بعض القوانين الكهربائية ، وهي :

١ — قانون الكل أو الانعدام

تناسب شدة التيار العصبي مع عدد الألياف العصبية التي تحمله ، وليس مع قوة المؤثر .

٢ — قانون التوزيع الانتشاري للتيار العصبي

عند وجود تنبيه على ليفة عصبية ، فإنه ينتج منطقة تسمى منطقة الإثارة تحمل شحنة موجبة ، وبجوارها تنشأ منطقة بنفس الحجم سالبة الشحنة ، ثم تنتقل الشحنة الموجبة إلى المنطقة السالبة لتصبح الأخيرة موجبة ، وتنشأ بجوارها منطقة مساوية لها في الحجم تحمل شحنة سالبة ، وهكذا يمكن انتشار التيار العصبي على الليفة العصبية كهربائياً من منطقة إلى أخرى .

٣ — قانون اتجاه الموجة

يتجه التيار العصبي على المحاور العصبية دائماً من منطقة التنبيه إلى الأمام ، ولا يمكن لهذا التيار العصبي أن يسلك الطريق المضاد .

ثانياً : النقل الاتصالي Synaptic transmission

التأثير الفارماكولوجي للأسيتيل كولين

Pharmacological action of acetyl choline

تعريفه : الأسيتيل كولين عبارة عن المادة الكيميائية الناقلة للسيال العصبي .

مراكز إطلاقه .

١ — الجهاز العصبي المركزي .

٢ — مناطق الاتصال العضلي العصبي .

٣ — جميع العقد العصبية .

٤ — جميع الألياف بعد عقدية في الجهاز اليراسميلاوى .

٥ — بعض الألياف بعد عقدية في الجهاز السمبلاوى .

حتى يمكن تنبيه بدء فعل الأسيتيل كولين يتحول الجهد الموجب إلى جهد الراحة ، أو بمعنى آخر .. لتسهيل نقل السبال العصبي الجديد ، فإن المنبه الموجود في مركز الاشتباك العصبي يلزم أن يتحلل . ويتأثر التحلل أو الانهيار بفعل إنزيم الأسيتيل كولين إستريز Acetyl cholin esterase الذى قد يسمى وفقاً لمصدره مثلاً (True cholin esterase ، أو Erthracyte cholin esterase) ، أو يسمى وفقاً لتقسيم الإنزيمات Acetyl choline acetylhydrolase . وهذا الإنزيم يحلل الأسيتيل كولين إلى حمض الخليك ومادة الكولين . والإنزيم الثانى هو Choline-O- acetyltrans Ferase ، وهو قادر على أسترة كل من المركبين إلى Acetyl Choline مرة ثانية ، ومادة ATP والمرافق الإنزيمى A .

تخزين الأسيتيل كولين

يتم تصنيع وتخزين الأسيتيل كولين في الميتاكوندريا الموجودة في الخلايا . ويتم التخزين مؤقتاً في الميتاكوندريا بعد تخليقه ، ولكن تعتبر الأوعية الموزعة على طول المحور العصبي مراكز رئيسية للتخزين ، كما يوجد بوفرة في نهايات الأعصاب . وينطلق الأسيتيل كولين باستمرار بكميات قليلة من الأوعية ، وذلك عند غياب السبال العصبي ، ولكن عند تنبيه الألياف العصبية يتم إفراز الأسيتيل كولين بسرعة عن طريق هذه الأوعية .

كمية الأسيتيل كولين وأنواعه

وجد أن كمية الأسيتيل كولين المستخرجة من الأنسجة العصبية في الحشرات أكبر عدة مرات من تلك المستخرجة من أعصاب الفقاريات . فقد أمكن استخراج ١٣٥ ميكروجرام/جرام من مخ الصرصور الأمريكى ، ٩٥ ميكروجرام/ جرام من العقد العصبية الصدرية للصرصور ، بينما كانت الكمية المستخرجة من الأنسجة العصبية للفقاريات حوالى ٥-٢٥ ميكروجرام/جرام . وقد أمكن التعرف على الأسيتيل كولين ليس فقط في الحشرات الكاملة ، ولكن في بيض بعض الحشرات ، وكذلك في الغذاء الملكي للنحل . وقد وجدت إسترات كولين أخرى في رأس النحل ، ولم يتم التعرف عليها ، ولكن يقال إن أحدهما هو :

١ — B-methyl choline (metha choline metholyt) ، والذي يعرف بسرعة تحلله في وجود الكولين إستريز الحقيقى ، وهو يقاوم فعل الكولين إستريز الكاذب .

٢ — يوجد نوع آخر من إستر الكولين هو Carbamoycholine(carbachol) ، وهو مقاوم لنوعى الكولين إستريز (الحقيقى والكاذب) .

Synthesis of acetyl choline

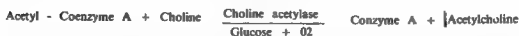
تخليق الأسيتيل كولين

تم عملية تخليق الأسيتيل كولين وفقاً لتفاعل عكسي في وجود إنزيمات يطلق عليها Choline acetylase ، وبالإضافة إلى هذه الإنزيمات فإن Choline ، و Acetyl coenzyme A ، و ATP تمثل المواد اللازمة لتخليق الأسيتيل كولين . وقد وجد أن تخليق الأسيتيل كولين يمر بمرحلتين هما :

(أ) Acetyl-Coenzyme A : وهو العامل المحدد للتفاعل ، ويتم ذلك بتفاعل Acetate مع Coenzyme A في وجود الطاقة (ATP) .



(ب) تكوين الأسيتيل كولين : يقوم إنزيم Choline acetylase بتنشيط تكوين الأسيتيل كولين ، حيث يتم التفاعل بين شق الكولين ، وأسيتيل مرافق الإنزيم «أ» في وجود الإنزيم المخفّر لهذا التفاعل Choline acetylase والجلوكوز والأكسجين .



تقوم المبيدات الفوسفورية العضوية بتنشيط فعل إنزيم Acetyl cholin esterase وعملية التثبيط تؤدي إلى تراكم مادة الأسيتايل كولين في الغشاء ما بعد الاشتباك العصبي ، وفي هذه الحالة لا يمكن إعادته إلى حالة الراحة .

الإنزيم المحلل للأسيتيل كولين

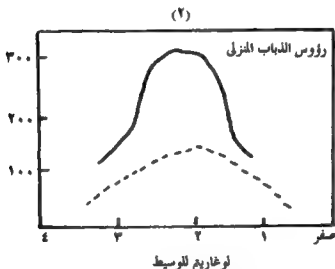
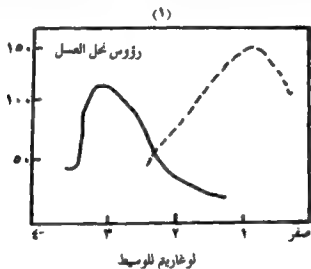
يعتبر إنزيم الكولين إستريز هو الإنزيم المسؤول عن تحلل وهدم الأسيتيل كولين . وتقوم المبيدات الحديثة ، وخصوصاً المبيدات الفوسفورية العضوية ، بالعمل على تثبيط هذا الإنزيم . وقد أمكن التعرف على هذا الإنزيم في جميع الحشرات ، خاصة في أنسجتها العصبية . ويتم تفاعل الأسيتيل كولين على النحو التالي :



ويتميز مخ الحشرات بأنه غني بهذا الإنزيم . وأجريت دراسات على منحنى النشاط الإنزيمي للكولين إستريز بالنسبة لتركيز الأسيتيل كولين . وقد أوضحت هذه الدراسات أنه عند التركيز الأمثل للإنزيم ، فإن الأسيتيل كولين يتحلل بسرعة عن الأسيتيل — بيتا — ميثايل كولين Acetyl-B-methyl choline وقد وجد أن هناك اختلافاً في درجة التفضيل بالنسبة للأسيتيل كولين ،

والأسيتيل بيتا ميثيل كولين من ناحية ، والأستريزات الموجودة في رؤوس الذباب المنزلي ونحل العسل من ناحية أخرى .

ويعتقد أن هناك إنزيماً واحداً مسعولاً عن تحليل الأسيتيل كولين ، والأسيتيل بيتا ميثيل كولين في الذباب المنزلي ، بينما يوجد إنزيمان في حالة نشطة في نحل العسل . وقد أعطى Metcalf وآخرون نموذجاً للنشاط الإستريزي ضد الأسيتيل كولين ، والأسيتيل بيتا ميثيل كولين ، وذلك في حشرة الذباب المنزلي ونحل العسل شكل (٣-٣) .



شكل (٣-٣) : العلاقة بين النشاط الإنزيمي وتركيز الوسيط الكيميائي في رؤوس الذباب المنزلي ونحل العسل .

— تحليل الأسيتايل كولين .
... بيتاميثيل كولين .

ففى الذباب المنزلى : نجد أن الأسيتيل كولين يتحلل بسرعة أكبر من الأسيتيل بيتا ميثيل كولين ، وأن التركيز الأمثل لكل من المركبين يختار متساوياً تقريباً .
وفى نحل العسل : نجد أن الأسيتيل بيتا ميثيل كولين يتحلل بسرعة أكبر من الأسيتيل كولين ، وذلك عند مقارنة كل من المركبين عند التركيز الأمثل لكل منهما . ولكن التركيز الأمثل للأسيتيل بيتا ميثيل كولين أكبر من الأسيتيل كولين .

Types of esterases

ثالثاً : أنواع الإستيريزات

يمكن تقسيم الإنزيمات المحللة لإسترات الكولين إلى :

Acetyl choline acetyl hydrolase

١ - إنزيم الكولين إستريز

يسمى إستراز الكولين الحقيقى Specific or True choline esterase ، وهو إنزيم أقصى نشاط له يكون على إسترخلات الكولين ، ويوجد بكثرة فى النسيج العصبى للفقاريات واللافقاريات ، وفى كرات الدم الحمراء . ويطلق على هذا الإنزيم Group 1 ، أو E type . ومن صفات هذا الإنزيم أن أى زيادة فى تركيز المادة الخاضعة (مادة التفاعل Substrate) عن حد معين تؤدي إلى تثبيطه . والوزن الجزيئى لإنزيم الكولين فى رأس الذباب المنزلى حوالى ١٦٠٠٠٠ . وقد نجح Leuzinger ومعاونوه فى تنقية الإنزيم بكميات كبيرة ، وفى صورة بلورية . وقد قدروا الوزن الجزيئى بحوالى ١٠٠٠٠ - ٢٦٠٠٠٠ . وقد لوحظ أن جزيء A chE يتكون من أربع وحدات ، كل واحدة وزنها الجزيئى ٤٠٠٠٠ ± ٦٤٠٠٠ . وقد اقترح إن الإنزيم مشطور إلى جزئين C-chain و B-chain . والسلسلة ألفا تحوى على الجانب الفعال ، بينما السلسلة B لم تعرف وظيفتها حتى الآن ، أو قد يقال إن السلسلة B تكون الجانب الفعال .

٢ - إنزيم Cholin ester- hydrolizing enzyme

يوجد فى مصلى الثدييات والحشرات ، ويطلق عليه Acetyl choline- acyl- hydrotlyse (ويشار إليه بـ Pseudocholin esterase) ، أو Serum-ChE أو Group II . ويخلق فى الفقاريات بالكبد ، ويحتاج إلى ATP ، CoA-SH ، Acetate ، أو Citrate ، بالإضافة إلى Choline ، وكذلك يحتاج إلى إنزيم Acetyl kinase ، أو ما يسمى Choline-acetyl transFerase .

· وأقصى نشاط لهذا الإنزيم يكون على إسترات الكولين ، ويختلف عن الإنزيم السابق فى أن قدرته على تحليل الإستر تزداد كلما طالت السلسلة الكربونية للحمض المكون لإستر الكولين ، فهو أنشط على بيوترات الكولين Butyryl choline من الأسيتيل كولين . ومن صفات هذا الإنزيم أن زيادة تركيز

المادة التي يحللها لا نسب تنبئ به عكس الإنزيم الأول . ويقال إن إنزيم Acetyl choline-acetyl hydrolase يحلل مادة الأسيتيل كولين العصبية وغير العصبية Neurogenic & non-neurogenic acetyl choline في بعض الفقاريات (الفئران — خنزير غينيا) ، بينما إنزيم Acyl choline- acetyl-hydrolase قادر على تحليل مادة الأسيتيل كولين ذات المصدر غير العصبي في الأمعاء . وكلا الإنزيمين II,1 يتبعان مجموعة إنزيمات Hydrolases

درجة pH لنشاط الكولين إستريز

أجريت بعض الدراسات على الخصائص الكيميائية لكولين إستريز الحشرات في أنسجة عصبية أو رؤوس متجانسة ، وأظهرت النتائج أن كولين إستريز رؤوس الذباب المنزلي ينشط في ملح متعادل درجة تركيزه ٠,٥ — ١ عيارى ، ودرجة الحموضة المثل لنشاط الإنزيم هي ٩ ، كما وجد أن التركيز الأمثل للإنزيم حتى يحلل مادة الأسيتيل كولين يختلف باختلاف التركيز الملحي ودرجة تركيز أيون الأندروجين في الوسط .

Anticholin esterase

مضادات الكولين إستريز

عرف كثير من مضادات الكولين إستريز ، مثل الإيزرين ، و DFP ، و Hexa ethyl tetra phosphate (HETP) . ويتشابه تأثيرها على نقل السيالات العصبية في الحشرات مع تلك المستخرجة من أعصاب الفقاريات . ويرتبط هذا التأثير مع زيادة محتوى الأسيتيل كولين في الجهاز العصبي ، وبدرجة تثبيط الكولين إستريز ، كنتيجة لاستخدام العقاقير والأدوية خارج الجسم الحى *in vitro* . وقد وجد أن حقن الأسيتيل كولين على العكس من ذلك أو استخدام العقاقير ، مثل : الأتروپين Atropine ، والكورار Curare (والتي تقوم بمنع تأثير الأسيتيل كولين) لا تحدث أى تأثير على النقل العصبي للأعصاب السليمة في الحشرات . وأهم مضادات إنزيم الكولين إستريز :

١ — الإيزرين Eserine (Physostigmine) يثبط الكولين إستريز ، ويعتبر منبهاً للجهاز الباراسمبثوى في الفقاريات . أما في الحشرات ، فهو يسبب تهيجات عالية واستمراراً للانقباض العضلي ، كما أن الجرعات العالية منه تسبب تشنجات عضلية لا إرداءى فورية ، مع عدم القدرة على الحركة .

٢ — البيلوكاربين Pilocarpine يعتبر منبهاً للجهاز الباراسمبثوى . وقد وجد أن الإيزرين والبيلوكاربين لهما تأثير تنبهي على التيارات العصبية في أعصاب العرصور . ويعمل الأتروپين على منع التأثير التنبهي للبيلوكاربين في أعصاب الحشرات . ويظهر نفس هذا التأثير في الأعصاب ذات النظام الكولينى الفقاريات .

٣ — الإستركنين Strychnine على العكس مما سبق .. فإن هذه المادة تعتبر منبهة للجهاز العصبي المركزي في الفقاريات ، بينما يكون لها تأثير مخافض في الحشرات .

٤ — مواد الأدرينالين Adrenaline ، والمستامين Histamine ، والكورار Curare ليس لها تأثير على الحشرات عند معاملة بمجرات صغيرة ، بينما تكون لها القدرة على إظهار تأثيرات واضحة على الثدييات ، ولو أنه في الجرعات العالية تعطى مواد الأدرينالين والإستركنين والبكروتوكسين Picrotoxin ، والكمبر Camphor تأثيراً مهيئاً على بعض النشاطات .

مادة النور أدرينالين Nor adrenaline

يعتقد أن هذه المادة تأخذ مكان الأسيتيل كولين كإداة ناقلة في الجهاز العصبي السمبثاوي في الفقاريات . ويطلق على الألياف العصبية للجهاز العصبي السمبثاوي اسم Adrenergic Fibers ، ولكن لم يعرف بعد النور الذي يلعبه الأدرينالين في الحشرات . ويعرف الأدرينالين كمنبه للمعدل نبضات القلب والحركات الدورية للأعضاء في الحشرات ، ولكن لعدة سنوات ، فإن وجود الأدرينالين في الحشرات مازال موضع جدل . وفي عام ١٩٥٤ وضع Ostlund حلاً لهذا الجدل باستخلاصه للأدرينالين والتورأدرينالين في العديد من الحشرات بطريقة الفصل الكروماتوجرافي ، ولكن لم يعرف بعد الوظيفة التي تلعبها هذه المواد .

رابعاً : أثر المبيدات الحشرية على النظم الحيوية الكيميائية في العصب

Action of insecticides on the biochemical mechanism of nerve

تعتبر معظم المبيدات الحشرية الشديدة التأثير سموماً عصبية ، وبعضها يظهر تأثيراً على العمليات الحيوية في العصب . والمبيدات الحشرية ، مثل الـ D.D.T ، والبيرثرين ، والنيكوتين ؛ إذ تنتج نشاطاً زائداً Hyperactivity في الجهاز العصبي للحشرة ، ولكن لم يظهر أى منها تأثيراً على الكولين إستريز ، أو أى من الإنزيمات النشطة في العصب . وقد أظهر العديد من المركبات القوية التأثير كمثبطات للكولين إستريز خارج جسم الحشرة *in vitro* قدرتها كميديات حشرية . وتتبع هذه المجموعة إسترات الفوسفات العضوية ، وإسترات حمض الكلوريميك . وبعض المبيدات الحشرية المهمة تجارياً ، والتي تتبع هذه المجموعة ، لا تظهر تأثيراً كمثبطات للكولين إستريز ، كما أنها لا تنتج تأثيرها القاتل إلا إذا تحولت إلى مركبات أخرى داخل جسم الحشرة : فمركب الباراثيون Parathion ليس له تأثير على الكولين إستريز ، ولكنه يتحول داخل أنسجة الحشرة والثدييات إلى مثبط للإنزيم ، حيث يتحول إلى الباراكسون . وتظهر الأجسام الدهنية كأكثر الأنسجة الحشرية التي تحدث هذا التحول . أيضاً فإن مركب الشرادان Schradan لا يظهر تأثيراً على الكولين إستريز ، ويتحول داخل الأنسجة الحشرية والحیوانات الراقية إلى مركب نشط . ويبدو أنه عبارة عن مشتق من Hydroxymethyl . وهذه العملية

عبارة عن عملية أكسدة Oxidation . ويقال إن اختلاف حساسية الحشرات لمركب الشرادان لا يرجع إلى اختلاف قدرتها في أكسدة المبيد ، ولكن يبدو أن ذلك يرجع إلى عدم نفاذية الجهاز العصبي للمركب الناتج من الأكسدة في الأنواع المقاومة ، والعكس في الأنواع الحساسة . وللمبيد (DDVP) قدرة على تثبيط كولين إسترز رؤوس الذباب المنزلي أقوى من تثبيطه لكولين إسترز مخ الفيران . ويرجع ذلك إلى قدرته العالية في التوافق أو الانجذاب مع الإنزيم الحشري ، بالإضافة إلى أن التثبيط يتم ببطء في مخ الفيران . ولانزالت المجهودات المبذولة لتحديد الأثر البيولوجي لهذه المبيدات الحشرية غير معروف ، وذلك لعدم توفر المعلومات عن الدور البيوكيميائي لنظام الأسيتيل كولين ، والكولين إسترز .

ملحوظة

يمكن أن نتوقع أن الأسيتيل كولين نفسه يختبر سماً عصبياً قوياً في الحشرات ، حيث إن نتيجته النهائية تعادل تأثير مشبطات الكولين إسترز ، ولو أنه قد ثبت عملياً أنه غير مؤثر عند حقنه في الحشرات ، أو عند تغطيته للحبل العصبي ، حيث إنه يحتاج إلى تركيزات عالية جداً لإحداث تأثيرات واضحة . ومن المعتقد أن عدم نفاذية الغلاف العصبي لهذه المادة تحمي الأعصاب نفسها من قوة تأثيره كمادة موصلة .

الفصل الرابع

طرق التأثير والسمية النوعية للمبيدات

- أولاً : مجموعة المبيدات الحشرية غير العضوية .
- ثانياً : المبيدات الحشرية العضوية من الأصل النباتي .
- ثالثاً : المبيدات الكلورينية .
- رابعاً : المبيدات الفوسفورية العضوية .
- خامساً : مبيدات الكاربامات .

الفصل الرابع

طرق التأثير والسمية النوعية للمبيدات

Mode of action and specific toxicity of insecticides

من المعروف أن المبيدات الحشرية تتميز بقدرتها على إحداث الأثر السام للإنسان ، خاصة في المناطق الزراعية التي يتعرض فيها العاملون في هذا الحقل لأنواع التسمم المختلفة ، مثل : التسمم الحاد Acute poison ، أو المزمن Chronic poison . ومن الأهمية قبل التوصية باستخدام المبيد أن يعرف مدى تأثيره الإبدى على الآفة مجال الدراسة ، وكذا تأثيره على الإنسان وحيوانات المزرعة ، وكيفية علاج التسمم Therapy بالنسبة للإنسان وحيوانات المزرعة ، وكذا اتخاذ الاحتياطات اللازمة لمنع التسمم Precautions . ولا توجد مضادات علاجية Antidote لكثير من السموم ، وعليه .. فالعلاج غالباً ما يكون وفقاً لظهور الأعراض . وفي معظم الأحوال لا توجد معلومات عن نوع التفاعل الكيميائي ، وخاصة عند تقديرها في البول Urine ، والدم Blood ، والأعضاء Viscera . وقد يسبب ذلك مشاكل كثيرة عند تصنيع واستخدام المبيد . ولأسف الشديد لم تقلر محتويات البول والدم والأعضاء لكثير من المبيدات في الإنسان .

Inorganic insecticides

أولاً : مجموعة المبيدات الحشرية غير العضوية

Heavy metals

١ - المعادن الثقيلة

(أ) التأثير على الحشرات

أصبح استخدام المعادن الثقيلة محدوداً جداً في عمليات مكافحة ، وذلك لشدة ضررها على أنواع الكائنات الحية الأخرى . وعموماً .. فإن هذه المركبات تعتبر سحوماً بروتوبلازمية ، وأهمها أملاح الرئيق والنحاس . وترجع طريقة تأثيره إلى قدرته على ترسيب البروتين وإبطال خواصه الإنزيمية . وقد لوحظ أن لنوع العنصر تأثيره على كفاءة المبيد . وعلى ذلك .. فسمية الزرنيخات والزرنيخيت يتم ترتيبها على النحو التالي وفقاً لنوع العنصر الفلزى :

الحديد > الزنك > الماغنسيوم > الكالسيوم > النحاس > الرصاص : الزرنيخات
الزنك > الحديد > الرصاص > الكالسيوم > النحاس > المغنسيوم : الزرنيخيت

(ب) التأثير على الحيوانات الراقية

النحاس

يدخل النحاس الجسم عن طريق الفم كنتيجة لتعاطى الحيوان لأحد أملاحه . ويتخلص الجسم ببطء من النحاس ، ويتم تخزينه في الكبد بتركيز معين ، ثم ينطلق للدم ليحدث أعراض التسمم . والتسمم الحاد بالنحاس نادر الحدوث ، فتقدر الجرعة السامة بحوالى ٢٠ ملليجرام/كيلوجرام . واستمرار تعاطى الحيوان لكميات صغيرة منه لفترة طويلة يؤدي في النهاية إلى الموت .

الرصاص

يدخل الرصاص للجسم عن طريق الفم ، وذلك كنتيجة لتعاطى مواد غذائية محتوية على واحد من مركباته . ويعتبر الرصاص قليل الامتصاص خلال القناة الهضمية ، حيث يخرج معظمه مع البراز ، ويبلغ الجزء الممتص من ١ - ٢٠٪ . ويسلك الجزء الممتص طريقه على النحو التالى :

يسير فى الدم إلى الكبد ، حيث يفرز جزء بواسطة الصفراء ، وجزء آخر يخرج فى البول عن طريق الكلوتين ، وقد يفرز جزء منه فى اللبن . ويتكرر وجود الرصاص قد يخزن جزء فى العظام والكبد والكلتين . وقد وجدت آثار قليلة منه فى القلب والرئتين والعضلات والمخ . والظاهرة المميزة لتسمم الرصاص هى تضخم الكلية ، كما أنها تجعل العظام سهلة الكسر . وتقع الجرعة السامة ما بين ٣ - ١,٣ ملليجرام/ كيلو جرام .

Inorganic acid radicals

٢ - مشتقات الأحماض غير العضوية

وهى عبارة عن الفلوريد Fluoride ، والفلوسيليكات Fluosilicates ، والفلوألومينات Fluoroaluminates ، والبورات Borates ، والزرنيخيت Arsenites ، والزرنيخات Arsenates ، وهى تعامل عموماً كسموم معدية ، ولو أنها قد تظهر تأثيرات متوسطة كسموم بالملامسة .

Arsenical compounds

(أ) مركبات الزرنيخ

تعتبر أكاسيد وأحماض وأملاح الزرنيخ سموماً معدية ، ولو أن لها تأثيراً محدوداً كسموم بالملامسة . وأملاح الزرنيخور أشد مفعولاً من أملاح الزرنيخيت .

أعراض التسمم على الحشرات

عند حقن يرقات *Prodenia eridania* بزرنيخات الرصاص تظهر أعراض التسمم على النحو التالى :

- ١ - الامتناع عن تناول الطعام .
- ٢ - القيء المستمر .
- ٣ - الخمول .

٤ — الموت .

وعند حقن الصرصور الأمريكي بالزرنبيخات أو الزرنبيخيت يؤدي إلى ظهور الأعراض التالية على الترتيب :

١ — نقص النشاط .

٢ — فقد التوازن .

٣ — حركة ضعيفة جداً عند التعرض لمثله .

٤ — عدم التأثير الكامل .

الأعراض الداخلية

١ — التأثير المستولوجي للخلايا الطلائية

تحلل الخلايا الطلائية للمعى الأوسط ، مع تمزق الجدر وظهور فراغات في السيتوبلازم ، كما أن كروماتين الأنوية يبدو في صورة منكشحة ، وتظهر هذه الأعراض في يرقات Prodenia عند معاملة بزرنبيخات الكالسيوم ، وأكسيد الزرنيخور ، وزرنبيخيت الكالسيوم . وقد لوحظ أن الجرعات المتوسطة تؤدي إلى زيادة في الانقسام الخلوي للخلايا الطلائية للجدر ، بينما تسبب التركيزات العالية انفصالاً في الخلايا الطلائية عن القشاء القاعدي . وهذه العملية تؤدي في النهاية إلى حدوث تحلل للسيتوبلازم .

٢ — التأثير على الدم

تظهر مركبات الزرنيخ تأثيراً على الدم من حيث عدد الخلايا وحجم الدم . فقد لوحظ أن أكسيد الزرنيخور يقلل من عدد خلايا الدم في الصرصور الشرق من ٣٥٠٠٠ إلى ٧٠٠٠ لكل ملمم^٣ . كما أن المعاملة بالملامسة بزرنبيخيت الصوديوم للجدر الصخراوي أدت إلى زيادة انقسام الخلايا ، وظهور الفراغات الخلوية ، وتحلل الكروماتين Chromatolysis ، وتكسر جدر خلايا الدم . والمعاملة المعدية للنشاط بزرنبيخيت الصوديوم أدت إلى ظهور كرات دم كبيرة غير عادية Abnormal macro-blood cells ، بالإضافة إلى التغيرات السابقة . بالإضافة إلى ما سبق ، فإن لمركبات الزرنيخ تأثيراً على حجم الدم Blood volume . أيضاً فإن للزرنبيخات تأثيراً واضحاً في انخفاض تركيز المركبات النيتروجينية في الدم .

٣ — ظهور البقع السوداء

وتظهر هذه البقع في الخلايا الطلائية والعضلات ، ويرجع هذا إلى اتحاد الزرنيخ مع الكبريت ، وتكوين مركبات كبريتية غير ذائبة . وتعتبر مجموعة الكبريت في الأنسجة مجموعة متخصصة كمستقبل للزرنيخ . ويعتقد أنه يوجد في العديد من الحشرات لخفض السموم الزرنبيخية من مجموعة SH الحرة في الأنسجة بمعدل ٢٠ — ٨٠٪ من كميتها .

٤ — انخفاض مستوى في استهلاك الأكسجين ، وارتفاع تدريجي لمعامل التنفس

طريقة تأثير مركبات الزرنيخ على الحشرات

مركبات الزرنيخ عبارة عن سموم بروتوبلازمية .. وهناك ثلاثة عوامل مرتبطة بسمية الزرنيخ ، وهي :

١ — تبطل الزرنيخات تكوين مادة Adenosine triphosphate (ATP) ، وأن المركب الزرنيخيت تأثيراً أشد . ومن المعروف أن تكوين مادة ATP في الجسم من الأهمية بمكان ، حيث إنها تمثل مخازن الطاقة في الخلايا . وتقوم مركبات الزرنيخات والزرنيخيت بمنع فسفرة ADP لتحويله إلى ATP . ومنع تكوين هذه المادة يعنى فقد مصدر الطاقة ، وعليه .. فإن مركبات الزرنيخ تعتبر مانعات لتكوين الطاقة .

٢ — الارتباط بالإنزيمات المختلفة التي تحوى مجموعة (ك ب د) ، والعمل على تسيطها ، مثل لاكتيك ديهيدروجينيز ، وألفا جليسر فوسفات ديهيدروجينيز ، وسيتوكروم أو كسيديز ، وبيروفيك أو كسيديز .

٣ — الترسيب الكلى للبروتين : المواد الزرنيخية المختلفة قد تؤدي إلى ترسيب كلى للبروتين عند التركيزات العالية . ويبدو أن هذا التأثير على مجموعة (ك ب د) أيضاً ، ولكن بدلاً من أن يستهدف مجموعات معينة ، فإنه يستهدف روابط الكبريت بصفة عامة ، والتي تقوم بدور كبير في حفظ الشكل الأصلي المميز لمعظم البروتينات .

ملحوظة

الرأى السائد الآن أن تأثير الزرنيخات والزرنيخيت القاتل للحشرات يعود أساساً لنشيط إنزيمات التنفس . Inhibition of respiratory enzymes .

التأثير على الحيوانات الراقية

مركبات شديدة السمية على الحيوانات الراقية

يختلف تأثير وسمية المركبات الزرنيخية على الحيوان باختلاف الخواص الطبيعية والكيميائية للمركب المستعمل ، فالزرنيخات الثلاثية أشد سمية من الزرنيخات الخماسية ، كما أن لدرجة حشونة المادة ودرجة ذوبانها دوراً هاماً في درجة السمية ، فالمواد الأكثر نعومة والأسرع ذوباناً تكون أسرع امتصاصاً في الجسم ، وبالتالي أكثر سمية . وتحدث المركبات تأثيرها السام بعد امتصاصها في الجسم خلال القناة الهضمية أو الجلد . والجرعة المميتة من الزرنيخ عن طريق الفم تختلف حسب نوع المادة وحسب نوع الحيوان . وعموماً .. فهي تتراوح بين ٥ — ١٠٠ ملليجرام/كيلوجرام .

أعراض التسمم الحاد

تبدأ أعراض التسمم الحاد للزرنيخ عن طريق الغم بآلام شديدة في المعدة ، يتبعها قيء مستمر وإسهال وتبول دموى ، ثم برودة في الجلد ، وشحوب في اللون ، ونقص في التنفس ، والعطش الشديد ، وتحدث الغيبوبة والوفاة خلال أيام .

أعراض التسمم المزمن

تتوقف أعراض التسمم المزمن على ما يأتي :

١ — عند تعاطي الحيوانات لجرعات منخفضة أقل من المميتة ، فإن الجسم يستطيع أن يتخلص من الزرنيخ عن طريق الكلية وإفرازه في البول ، وقد يفرز في البراز ، أو إفرازات الجسم المختلفة . وقد وجد أنه في حالة استعمال أكسيد الزرنيخور ، فإن الحيوان يحتاج لفترة من ١ — ٦ أسابيع حتى يتم إفرازه تماماً في الجسم . وقد وجد أن الزرنيخ يفرز في البول بعد ٦ ساعات من تعاطي الحيوان له . وقد يستمر في بول المواشي لمدة ١٤ يوماً ، وفي البراز لمدة ٧٠ يوماً . وعلى ذلك فلا يعتبر الزرنيخ سماً متجمعاً في الجسم ، إلا إذا أخذ بجرعات كبيرة نسبياً . وقد وجد أن الغنم يمكن أن يتحمل جرعات كبيرة تصل إلى ٥٠٠ ملليجرام ، والمواشي ٢٠٠٠ ملليجرام ، دون ظهور أعراض مرضية . علاوة على ذلك .. فإن الكميات الصغيرة من الزرنيخ تزيد الجسم قوة ونشاطاً وقد لوحظ أن استمرار تناول الجسم منه بكميات صغيرة يعطى الجسم مناعة ضد الكميات الكبيرة . فالمعروف عموماً أن الجسم له ما يسمى باحتال الزرنيخ Arsenic tolerance .

٢ — عند تعاطي الحيوان لجرعات كبيرة أكثر مما يمكن أن يتخلص منها ، يتجمع الزائد منها ، خصوصاً في الكبد ، وبكمية قليلة في الكلية ، وقد يفرز في اللبن . وعند استمرار تعاطي كميات منتظمة من الزرنيخ ، فإنه يوزع جزءاً من المخزن بالكبد إلى بعض الأنسجة الأخرى ، مثل العظام ، والجلد ، والشعر ، والأظافر وتسبب الجرعات الكبيرة تلفاً لدهون الكبد ، وظهور الكلية بلون أحمر شاحب .

علاج التسمم

ذكرنا فيما سبق أن مركبات الزرنيخ تتفاعل مع مجموعة (SH) الموجودة في إنزيم الديهيدروجينير ، مما يعمل على تثبيط مفعوله . ولذلك فقد وجد أن إعطاء المصاب مركبات محتوية على مجموعة (SH) ، مثل : مادة الجلوتاثيون ، والسستين تأثير فعال . ومن المواد المضادة Antidotes التي تعطي في حالات التسمم مركب BAL (٢) ، ٣ ثنائي كبريتور البروبانول) ، حيث تعمل مجموعة (SH) في المركب على الاتحاد بالزرنيخ لتخليص الجسم منه .

Fluorides and Floursilicates

(ب) مركبات الفلور والفلوسليكات

ترجع سمية هذه المركبات إلى عنصر الفلورين ، وتزداد سميتها بزيادة نسبة الذائب من هذا العنصر . فسمية فلورو الصوديوم أكبر من فلوروور الباريوم لشدة ذوبان الأول عن الثاني . وهذه المركبات سبوم معدية ، كما أن لها تأثيراً بالملامسة ، وهي تعتبر سبوماً بروتوبلازمية .

أعراض التسمم على الحشرات

- (أ) الأعراض الخارجية : تختلف باختلاف الحشرات ، وهي تنحصر في حركات غير طبيعية وقيء . ويظهر الموت بعد ٤ — ٤٨ ساعة من التعرض .
- (ب) الأعراض الداخلية : عبارة عن ظهور بقع في الخلايا الطلائية للمعى الأوسط مع تحلل النواة والسيتوبلازم .

طريقة تأثير مركبات الفلور على الحشرات

- ١ — من المعروف أن سمية مركبات الفلور تكون على حدر الخلايا عن طريق ترسيب محتويات حدر الخلية من الكالسيوم اللازمة لصلابة جدر الخلايا .
- ٢ — تكون الفلوريدات معقدات مع عدد من الإنزيمات التي تدخل المعادن في تركيبها وتثبيطها . وتشمل الإنزيمات التي تحتوى على الحديد والكالسيوم والمغنسيوم . وتشمل كذلك الإنزيمات التي تحتوى على المغنسيوم مجموعة من إنزيمات الفوسفاتيز والفوسفوريلاز ، وعلى وجه الخصوص إنزيم ATP-ase . وتكون معقداً من المغنسيوم فلوروفوسفات ، وبالتالي تمنع نقل الفوسفات في تمثيل الأكسدة .
- ٣ — قد يعمل أيون الفلوريد على تثبيط الإستريزات في التركيزات العالية .
- ٤ — قد تعمل مركبات الفلور على وقف تمثيل الكربوهيدرات نتيجة لتثبيط إنزيم Phosphoglyceric enolase
- ٥ — وجد أن لفلوريد الصوديوم تأثيراً جزئياً كمثبط للكوين إستريز في أعصاب النحل والصرصر ، وكذلك إنزيمات الدهون في المعى الأوسط لرتبة مستقيمة الأجنحة .

التأثير على الحيوانات الراقية

تبلغ قيمة LD50 في الفيران ٢٠٠ ملليجرام/كجم عند تعاطى فلوريد الصوديوم ، و١٢٥ ملليجرام/كجم مع فلوسليكات الصوديوم ، و١٣٥٠٠ ملليجرام/كجم مع الكربوليت ، والذي يعتبر أكثر المبيدات الحشرية أماناً للتدييات .

(أ) التسمم الحاد

تلخص أعراض التسمم الحاد في تلف شديد للأنسجة المخاطية المبطنة للجهاز الهضمي ، وزيادة

اللعاب ، وآلام في المعدة ، وقئ وإسهال ودوار ثم اختلاجات شبيهة بالصرع ، وشحوب أو صفرة ، ثم نقص سرعة التنفس ، ويحدث الموت نتيجة للفشل في عملية التنفس أو هبوط في القلب .

(ب) السم المزمن

يتم تخزين الفلورين الذي يمتصه الجسم في الأنسجة والأسنان ، ولا يعرف على وجه التأكيد الصورة التي يخزن عليها . ويحتاج الجسم لفترة طويلة حتى يتشبع الهيكل العظمى بالفلورين . وعندما يرتفع التركيز بدرجة لا تحملها الأنسجة ، فإنه ينطلق في صورة حرة محدثاً أعراض التسمم التالية :

- ١ — ظهور بقع ملونة على الأسنان .
- ٢ — فقد الشهية ، وضعف العظام ، وسهولة كسرها .
- ٣ — إفراز الفلور في البول واللبن .

علاج التسمم

يلاحظ من أعراض التسمم السابقة أنها نتيجة عدم انتظام انفراد الكالسيوم في الجسم ، حيث يعمل الفلورين الحر على ترسيب الكالسيوم على حالة فلوريد الكالسيوم ، ولذلك يعطى ماء الجير كإداة مضادة للتسمم لترسيب الفلورين .

ثانياً : المبيدات الحشرية العضوية من الأصل النباتي Botanical insecticides

Pyrethrins

١ - مركبات البيرثرين

إن سمية مركبات البيرثرين للتدبيات والطيور ضعيفة ، ويرجع ذلك إلى درجة حرارة الجسم العالية لتلك الحيوانات ، حيث تسمح للإنزيمات بتحليل البيرثرين بمعدلات كافية تفقد المفعول السمي للجراثيم تحت الميته . وعليه .. فإن حساسية الحشرات للبيرثرين لا ترجع إلى صغر الحجم ، بل إلى أنها من ذوات الدم البارد ، والتي لا تستطيع إبطال المفعول السمي للبيرثرين . وتسبب الجرعات الصغيرة ما يطلق عليه الصدمة العصبية knock down ، وهو تأثير مؤقت وغير دائم . ودائماً تكون الجرعة الميته أعلى من الجرعة المسببة للشلل .

أعراض التسمم على الحشرات

(أ) الأعراض الخارجية : هي الأعراض النموذجية للسموم العصبية ، وتتلخص في :

الموت → الشلل → إنبجافات → هياج
↓
نتيجة لفشل التنفس

(ب) الأعراض الداخلية : البيرثرين يعتبر سماً عصبيًا نموذجيًا ، فهو يؤدي إلى خفض التوصيل العصبي إلى $\frac{1}{2}$ الحالة العادية . ويعتقد أن البيرثرين يدخل القعد العصبي لقدرته على

النوبان في الليديدات ، ويستطيع أن ينتشر في الجسم عن طريق الأعصاب . ويلاحظ في قطاع الحبل العصبي ظهور الأعراض التالية :

- ١ — تكتل كروماتين الخلايا العصبية
- ٢ — تآكل دهون العمد الميلىنى .
- ٣ — ظهور فراغات في الخلايا العصبية .
- ٤ — تحليل كروماتين الأنوية .
- ٥ — تظهر بقع في الحبل البطني والمخ كنتيجة للتغيرات التي حدثت في الأنسجة . وتعتبر هذه البقع مميزة للتسمم بالبيرثرين ، فهي لا تظهر في النيكوتين أو الروتينون إلا إذا استخدمت بتركيزات مرتفعة جداً كافية لإحداث الصدمة العصبية المميتة . وهناك أنسجة أخرى تتأثر بالبيرثرين بدرجة أقل ، وهي العضلات ، حيث تظهر فراغات الخلايا العضلية وبشرة الجليد .

ملحوظة

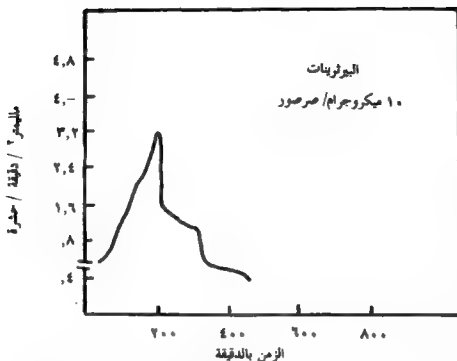
يعتبر البيرثرين سماً عصبياً سريع التأثير بالملامسة عن طريق الجلد ، حيث يسبب شللاً سريعاً للحشرة ، غير أنه في حالة استعمال جرعات غير مميتة ، فإن الحشرات تعود إلى طبيعتها بعد ساعات .

التأثير على الحشرات

يرجع تأثير البيرثرين إلى الفعل المباشر على الجهاز العصبي المركزي . وتأثيره كسم معقد ضعيف جداً نتيجة لتحلله في القناة الهضمية إلى مواد غير سامة . ويبدو أن للبيرثرين تأثيراً ساماً محلياً ، حيث إنه يسبب شللاً جزئياً في مكان المعاملة . وما زالت الآراء غير مؤكدة ، على اعتبار أنه سم عضلي عصبى Neuromuscular poisons ، أو سم عصبى فقط . وتبعاً للرأى الثاني .. فإن فقد شكل العضلات Muscle tone يرجع إلى تأثير عصبى أولاً ، وأن التغيرات الهستولوجية في العضلات تحدث كمرحلة ثانية . أما الرأى الأول فيعضده أن عضلات المعدة المفصولة من الأعصاب قد فقدت شكلها ، وقاست من الشلل عند المعاملة بالبيرثرين . كما لوحظ أن مركبات البيرثرين تؤثر على معدل استهلاك الأكسجين كما في شكل (٤-١) .

التأثير على الحيوانات الراقية

تعتبر مركبات البيرثرين من أكثر المبيدات سلامة على الحيوان . وتبلغ LD50 الحادة القمية للفئران ٥٨٤ — ٩٠٠ ملليجرام/كجم ، والجلدية أكثر من ١٥٠٠ ملليجرام/كجم ، فلم تحدث لها حالة تسمم نتيجة تعاطي المبيد عن طريق الخطأ ، ويرجع ذلك إلى هدم المبيد في أنسجة الحيوانات ذات الدم الحار ، وليس لها تأثير مزمن . وفي حالة حقنه يتم إجراء غسيل المعدة بالكربوسين للتخلص منه .



شكل (٤ - ١) : معدل استهلاك الأكسجين بعد حصة الصرصور الأمريكي بالبيرثروين .

وقد وجد أن LD₅₀ للفئران عن طريق الفم حوالى ٨٢٠ مع البيرثروينات ، و ٩٢٠ مع الإليثريينات ، و ١٤٠٠ مع السيكلتريين ، و ٤٠٠٠٠ مع الـ داي ميثرين . ومن هنا تظهر أهمية هذه المركبات عند معاملتها على الكائنات الحية ذات العلاقة بالحيوانات الراقية ، كرش الحيوانات المنزلية ، أو معاملة الحبوب المخزونة ، أو الخضروات ، أو الثمار .

والمجدول (٤ - ١) يوضح LD₅₀ لبعض مبيدات البيرثرويدات المصنعة عند معاملة الفئران فمياً ، وعن طريق الجلد .

النظرية الحديثة لتفسير طريقة فعل البيرثرويدات

Mode of action of pyrethroids

لتوضيح الفعل العصبي الفسيولوجي للبيرثروينات المصنعة نعيد ما هو معروف من أن الخطوة الأولى لفعل أى مبيد حشرى هو تحلله جسم الحشرة من خلال الكيوتيكل أو الفم أو الجهاز التنفسي ، والمبيدات التى تتجذع فى الدخول تهاجر إلى الأنسجة المختلفة خلال الجهاز الدورى المفتوح . وبعض المبيدات قد تفقد سميتها قبل أن تصل إلى الهدف ، فقد ثبت دور مجموعة إنزيمات MFO فى الانهيار التمثيل للمبيدات الفوسفورية ، والكربامات ، ومشتقات الـ د.د.ت : وقد تنتج مركبات أكثر سمية بعد التمثيل . ويصل المركب الأصيل أو المنشط للهدف ويؤثر غالباً على الجهاز العصبي . وتحدث سلسلة من الأعراض نتيجة للخلل فى الحشرة ، وتنتهى بالموت . وبخلاف

جدول (٤ - ١) : ممية البيروثرويدات ضد الفئران عن طريق الفم والجلد .

المبيد	الجرعة القمية الحادة (LD50) مللجم/كجم	الجرعة الجلدية الحادة (LD50) مللجم/كجم
Cypermethin (CCN52)	٣٠٣ — ٤١٢٣	٢٤٠٠ (أرانب)
Fenvalerate (Somicidin)	٣٠٠ — ٦٣٠	٥٠٠٠
Permethrin (Talcord)	٤٣٠ — ٤٠٠٠	—
Resmethrin (Chryson)	٧٠٠٠	٣٠٠٠
Altrethrin (Pynamin)	٩٨٠ — ٩٢٠	—
Flucy thrinate (Cybolt)	٣٤٧	٢٠٢٢
Cyfluthrin (Baythroid)	٥٠٠ — ٨٠٠	٥٠٠٠
Cypermethrin (Fenom)	١٢٧٥	٤٠٠٠
Cypermethrin (Polytrin)	٣٨٦٣	٤٠٠٠

التدبيات لا تموت الحشرات نتيجة لتعطيل وظيفة عضو واحد هام فقط ، وإنما تحدث نتيجة لسلسلة معقدة من التفاعلات في مختلف الأعضاء ، مثل : خلل التمثيل ، وشكل الجهاز العصبي الداخلي . وتتميز أعراض تسمم الحشرات بالبيروثرويدات بالتتابع بداية من النشاط أو الهياج المفرط ، يليه شلل الأرجل ، ثم الانهيار الجسدي الكامل . وبعد ذلك ، وتبعاً لنوع البيروثرويد ، تموت بعض الحشرات ، بينما يعيش البعض الآخر . وتوضح الأعراض الداخلية أن الجهاز العصبي هو مكان فعل المبيدات الحشرية البيروثرويدية عند مضخة الصوديوم على عشاء المحور العصبي ، والتي تتحكم في توصيل النبضات العصبية .

درست العلاقة بين الفعل السام ودرجة تثبيط إنزيم الجلوتاميك ديبندروجينيز ، وكذا درجة تعطيل التوصيل العصبي ، ولم يثبت وجود مكان محدد لإحداث التسمم العصبي ، وإن كان هذا التأثير يزداد كلما زادت قطبية البيروثرينات . ومعظم البيروثرينات الفعالة ضد الحشرات تنشط الحبل العصبي البطني المعزول من سمك الـ Cray Fish ، مما يزيد من معدل تفريغ وانطلاق السيالات العصبية .

ولقد ثبت أن البيروثرينات تؤثر بنفس طريقة الـ د.د.ت المعروف بأثره على الجهاز العصبي الطرفي في الحشرات ، كما أن البيروثروم والـ د.د.ت ذوا علاقة سلبية بين الفاعلية والحرارة ، حيث تزداد فعاليتها بنقص الحرارة . ولقد ثبتت فعالية البيروثرينات على الجهاز العصبي المركزي ، حيث وجد أن

الفعل الصارع تتوقف سرعته على المسافة بين مكان المعاملة القمية للميد والجهاز العصبي المركزي . وعند تحليل نشاط الجهازين العصبي المركزي والطرفي اتضح ما يلي :

١ — الفعل الصارع يرتبط بمقدرة المركب على إحداث تيارات من النبضات العصبية في المحاور الحسية الطرفية .

٢ — سمية البيرثرينات عملية مؤقتة ، حيث إن المركب لو استطاع مقاومة عملية التمثيل والانحيار لمدة طويلة ، فإنه يستطيع التجمع في الجهاز العصبي المركزي بجرعات سامة بصرف النظر عن التأثير الصارع .

٣ — تعتبر نتائج دراسات العلاقة بين التركيب والفاعلية مضللة إذا لم تأخذ في الاعتبار دراسات التمثيل .

ولقد درست كذلك العلاقة بين التركيب والانحيار البيولوجي مع الإسترازات والإنزيمات المؤكسدة في ميكروسومات كبد الفأر . ولقد ثبتت أهمية الإسترازات في تمثيل إسترات الكحولات الأولى للسيكلوبروبان كربوكسيليك أسيد مع السلسلة الجانبية في الوضع trans ، مثل : الأيزوبيوتيل ، أو الناي هالومثيل على السيكلوبروبان (ك٣) . أما الـ MFO ، فهو يؤثر على تمثيل الكحولات الثانية ، ويقلل وجود مجموعة السيانو في الكحول بدرجة كبيرة معدل التحلل المائي الإنزيمي والأكسدة . ولقد وجد أن المعاملة المسبقة للحيوانات بمشبطات الإسترازات أو الإنزيمات المؤكسدة تزيد من حساسية الحيوانات للتسمم بالبيرثرينات .

طريقة فعل البيرثرينات المصنعة

وتعمل البيرثرينات على تنبيه الجهاز العصبي المركزي ، وكذا الألياف العصبية الطرفية . ويؤدي هذا التنبيه إلى تكرار تفرع وإطلاق الشحنات Repetitive discharges ، وبلى ذلك حدوث الشلل . وقد درست حديثاً ميكانيكية فعل البيرثرينات على الليفة العصبية ، وقد وجد أن البيرثرينات والإليثرينات تنبه أولاً الخلايا والألياف العصبية ، ثم تؤدي إلى إحداث الشلل لكل منهما . ونسب الإليثرينات عند معاملتها بتركيزات منخفضة إلى زيادة الجهد السالب بعد الموجب Negative after potential ، والتي تلي قمة الجهد الموجب Spike action potential . وقد يرجع ذلك إلى تراكم بعض المواد المسببة لعدم الاستقطاب Depolarization حول الألياف العصبية . وتؤدي زيادة الجهد السالب إلى تكرار إطلاق الشحنات ، والتي تؤدي إلى حدوث حالة النشاط الفائق Hyperactivity ، والارتجاجات Convulsion في الحشرات التي تعرضت للمبيد . أما مع التركيزات المرتفعة فتسبب البيرثرينات والإليثرينات وقف التوصيل العصبي الذي يحدث الشلل .

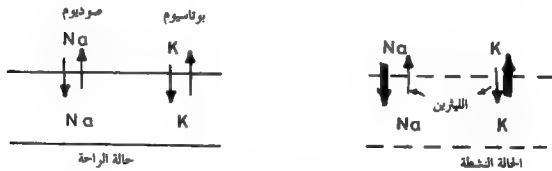
ويعتبر الغشاء العصبي المكان الهام لإحداث الإثارة Excitation . وتحت ظروف التنبيه ، فإن الغشاء العصبي يزيد من مستوى توصيل الصوديوم والبوتاسيوم ، والذي يؤدي إلى إحداث الإثارة ، وإنتاج الجهد الموجب . وهذه التغيرات في التوصيل العصبي تعتبر عمليات فيسيوكيميائية لا ترتبط

مباشرة بالتمثيل . وقد وجد حديثاً أن الإليترين يؤدي إلى تنبيط زيادة التوصيل العصبي ، وبالتالي تؤدي إلى وقف التوصيل العصبي تماماً شكل (٤-٢) .

والآن ، وبعد الاستخدام المكثف للبيرثرينات في مكافحة الآفات في مصر ومعظم بلدان العالم ، لا يمكن القول بوجود مكان واحد لإحداث الضرر مسئول عن التسمم والقتل بالبيرثرينات . ويعتقد أن المواضيع البيوكيميائية تمثل الأمكنة الأكثر احتمالاً جنباً إلى جنب مع التأثيرات العصبية الأولى ، خاصة ما يتعلق منها بإنتاج الطاقة ، حيث أظهرت الدراسات الحديثة (حسين ١٩٨٧) حساسية الميتاكوندريا صوديوم بوتاسيوم ، أدنينوسين ثلاثي الفوسفاتيز عند معاملة يرقات بعوض الكيولكس ببعض البيروثريدات المخلفة ، وذلك بمعدل أكبر من الميتاكوندريا مغنسيوم ، أدنينوسين ثلاثي الفوسفاتيز .

التغيرات البيوكيميائية بفعل البيروثرينات

مازال ارتباط التغيرات البيوكيميائية بفعل البيروثرينات مجهولاً . وقد لوحظ أن إنزيم الكولين إسترز في الحشرات لا ينشط داخل جسم الحشرة ، بينما لوحظ تنبيط إنزيم السيوكروم أوكسيداز خارج جسم الحشرة . وهناك بعض الآراء التي تشير إلى إطلاق مادة سامة من أعصاب الصراصير المسممة بالبيروثرينات أطلق عليها التوكسين العصبي النشط Neuroactive toxin ، وهذه المادة السامة تنتج من الأعصاب المسممة ذات النشاط الفائق ، وهي مسؤولة عن إحداث تنبيه عصبي لحثوث حالة الشلل .



شكل (٤ - ٢) : ميكانيكية فعل الاليرينات على الألياف العصبية .

- يوضع حجم Na ، K تركيز الصوديوم والبوتاسيوم المتدرج عبر الغشاء العصبي .
- توضع الأسهم سريان الأيونات .
- تعطل توصيلات كل من الصوديوم والبوتاسيوم في الحالة النشطة للعصب بواسطة الإليترين .

Nicotine

٢ - النيكوتين

يعتبر النيكوتين سماً سريعاً وحساساً للحشرات ، كما أنه مبيد قوى بالملامسة ، وهو أيضاً سم معدى قوى . ويعتبر النيكوتين سماً عصبياً

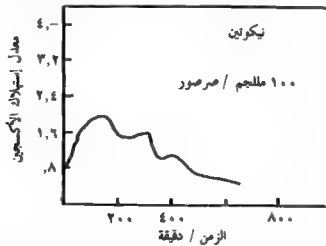
أعراض التسمم في الحشرات

(أ) أعراض التسمم الخارجية : نفس أعراض السموم العصبية ، وتظهر بسرعة أكبر من البيثرين بموالى ١٠ مرات . وفي حالة يرقات حرشفية الأجنحة لوحظت حالة تقيء مرتبطة مع الانحطافات الشديدة قبل ظهور الشلل .

(ب) أعراض التسمم الداخلية : يقطن مكان التأثير لمبيد النيكوتين في الشبك العصبية Synapses بين الألياف العصبية الموجودة في العقد العصبية . ويسبب النيكوتين في الجرعات المنخفضة زيادة في سرعة التيارات العصبية ، بينما تتوقف القدرة في التركيزات العالية على التوصيل العصبي تماماً . وقد يحدث النيكوتين زيادة مضاعفة في عدد ضربات القلب ، يعقبها انخفاض وتوقف القلب قبل الموت . وتؤدي التركيزات المنخفضة إلى زيادة مؤقتة في ضربات القلب ، بينما تؤدي التركيزات العالية إلى توقف القلب تماماً . وقد وجد أن الأمراض المستلوجية تلتخص في تحجب سيتوبلازم الأجسام الدهنية ، وتحلل جدر خلايا الأيتوسايت .

طريقة تأثير النيكوتين على الحشرات

يحتل تأثير النيكوتين اهتماماً كبيراً لوجود تشابه في تأثيره مع بعض التأثيرات الناتجة عن الأسيتيل كولين المستول عن توصيل السيالات العصبية في مراكز الشبك العصبية . ومازال غير معروف إذا كان للنيكوتين تأثير على إنزيمات النسيج العصبي ، فقد وجد أنه لا يؤثر على نشاط إنزيمات Dehydrogenase catalase المستخرجة من الجهاز العصبي المركزي . ويقال إن النيكوتين يدخل في نظام التأكسد والاختزال في الخلية العصبية Oxidation—reduction System . وقد وجد أنه عند شفاء العقدة العصبية المعاملة بالنيكوتين ، فإن معاملتها مرة ثانية لا يتسبب في وقف التوصيل العصبي ؛ أي تكون حالة مناعة للمعاملات التالية ، وهذا خلاف المبيدات الفوسفورية Anticholin esterase . كما لوحظ أن النيكوتين يؤثر على معدل استهلاك الأكسجين في الحشرات انظر الشكل (٤-٣) .



شكل (٤ - ٣) : معدل إستهلاك الأكسجين في الحصرور الأمريكى الملقون بالنيكوتين .

التأثير على الحيوانات الراقية

إن النيكوتين مبيد شديد السمية ، سريع المفعول ، يحدث الموت سريعاً خلال ٥ - ٣٠ دقيقة ، ويحدث التسمم عن طريق القم والجلد (الجرعة القمية للفأر $LD50 = ٦٠$ ملليجرام/كجم ، وبالنسبة للأرنب عن طريق الجلد $= ٥٠$ ملليجرام/كجم) ، وبالنسبة للقم ، فقد وجد أن أقل جرعة مميتة للإنسان هي ٦٠ ملليجرام/كجم ، ويحدث الموت بعد ٥ - ٣٠ دقيقة . ويمكن للنيكوتين أن يمتص خلال الجلد واللسان والعين ، وذلك بسرعة أكبر من امتصاصه خلال المعدة . كما أن أجزته تمتاز بأنها تمتص خلال الرئة . وتظهر أعراض التسمم في صورة (صداع - دوار - اضطراب في الرؤية أو الشم - ارتباك عقلي - فقدان في النشاط - سرعة في التنفس - ارتجافات ثم إغماء - صعوبة التنفس ، وأخيراً تشنج تعقبه الوفاة) . ويحدث الموت كنتيجة للفشل في عملية التنفس .

التسمم الزمن

لا يمثل مشكلة خطيرة ، حيث إن النيكوتين مادة قلوية طيارة سريعة الفقد من على النبات ، غير أن مخلفات أملاحه غير القابلة للتحلل المائي (أو النيكوتين المرتبط) تكون خطيرة . ويمكن للجسم أن يتخلص من الجرعات غير المميتة بتحويل النيكوتين السام إلى مركبات غير سامة . وتحدث عملية الهدم بكثرة في الكبد ، وبقلة في الرئتين ، والكليتين ، والعضلات ، والمخ . ويتخلص الجسم من جميع النيكوتين ونواتج هدمه في حوالي ١٦ ساعة تقريباً من تعاطي المادة بإفرازه في البول .



ملحوظة

يتم علاج التسمم بغسيل المعدة بمادة Tanin (شاي قوى) ، وتعاطي شاركول نشط ، أو برمنجنات البوتاسيوم .

Rotenone

٣ - الروتونون

من السموم ذات الأثر البطيء على الحشرات . وهو يعمل كسم باللامسة ، وسم معد ، وليس له تأثير مدخن . وهو سم عصبي .

التأثير على الحشرات

تختلف طريقة دخول السم باختلاف طبيعة الحشرة ، فهو يُنَجِّح كسم باللامسة في الحشرات الرخوة ، مثل المنّ ، بينما لا يؤثر كسم باللامسة في الحشرات ذات الكيوتيكل الصلب ، مثل

الخنافس ، والتي تعتبر ذات حساسية عالية للبيرثرين . ويحقن هذه الحشرات بالروتينون يحدث الموت ، ما يثبت أن الكيوتيكل المقوى هو العامل المسبب للمقاومة . ويعمل الروتينون كسم فعال ليرقات حرشية الأجنحة والخنافس ، ولو أنه في حالة يرقات Prodenia وجد أنه يمر خلال القناة الهضمية ، دون أن يهضم أو يمتص معظمه ، حيث لوحظ أن كمية السم التي تخرج من البراز تعادل الكمية التي تناولتها الحشرة .

أعراض التسمم في الحشرات

(أ) الأعراض الخارجية

يظهر تتابع أعراض السمية في دودة الحرير وأنى دقيق الحبارى عند معاملتها بالروتينون بالملامسة على النحو التالي :

- ١ — اليومين الأولين : حمول وامتناع عن تناول الطعام .
- ٢ — من ٢ — ٦ أيام تسكن الحشرات .
- ٣ — من ٦ — ٨ أيام شلل مصحوب بارتخاء كامل للعصلات .
- ٤ — يغمق لون الدم ، ويحجم الجلد ، ويستمر نبض القلب ببطء ، ويحدث الموت تدريجياً بتآكل الأجزاء الخارجية للجسم ، وذلك قبل أن يتوقف القلب عن النبض . وقد تكون أسباب الوفاة نتيجة التأثير المثبط لميكانيكية التنفس .

(ب) الأعراض الداخلية

يظهر نقص في معدل استهلاك الأكسجين في الحشرات المسممة بالروتينون ، مثل : يرقات حرشية الأجنحة ، والصراصير . وقد يرجع ذلك إلى انخفاض في ميكانيكية التنفس ، كما أن له تأثيراً على معدل ضربات القلب (كما في الشكل ٤-٤) ، حيث يلاحظ في ديدان الحرير المعاملة بالروتينون الأعراض التالية :

- فترة الحمول Latent period تستغرق حوالي ٤٠ دقيقة وخلال هذه الفترة لا يلاحظ أى تأثير للسم ، ولكن نهاية هذه الفترة توضح انخفاضاً في معدل ضربات القلب عن الحالة العادية (٧٠ ضربة/دقيقة) (انظر الشكل) .
- فترة التهيج Excitation period تستغرق حوالي ١٠ دقائق ، وفيها تكون الحشرة في حالة نشاط زائد . ويلاحظ أن معدل النبض غير منتظم .
- فترة عدم القدرة على تنسيق الحركات العضلية (التخلخ أو المزاغ) Ataxia period تستغرق ١٠ دقائق ، وفيها ينخفض معدل النبض إلى ٢٠ ضربة/دقيقة .
- فترة الشلل Paralysis period ، وفيها يستمر المعدل كما سبق (٢٠ ضربة/دقيقة) ، ويظهر انخفاض مشابه في التنفس عند معاملة الروتينون لحشرة الصرصور الشرق .

ويعتبر الروتينون مبيكاً عصبياً مسبباً للشلل ، وقد وجد عند المعاملة بتركيزات عالية كافية لإحداث صدمة للذباب المنزلي توقف المخ ، وتحلل الألياف Fibrolysis ، وظهور فراغات في الخلايا العصبية .

طريقة تأثيره

يتدخل في عملية تكوين مادة ATP ، وذلك عن طريق منع عملية الأكسدة اللازمة لتكوين هذه المادة . كما يرجع التأثير إلى توقف ميكانيكية التنفس كنتيجة لتأثير الروتينون على العضلات والأعصاب المتصلة بالجهاز القصى ، كما يثبط الروتينون عمليات الأكسدة في الميتوكوندريا .

تأثيره على الحيوانات الراقية

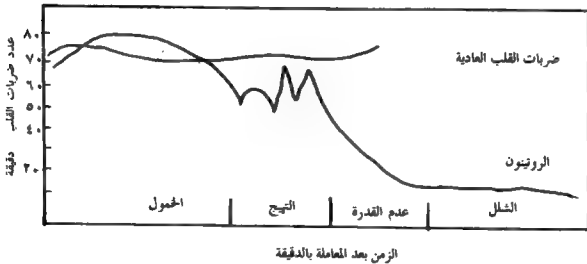
سميته للثدييات والحيوانات ضعيفة ، وتبلغ LD50 الفمية للفئران ١٣٢ ملليجرام/كجم ، وهو سام للخنازير ، وشديد السمية للأسماك . فالإنسان قد يتحمل جرعة منه عن طريق الفم تصل إلى ٢٠٠ ملليجرام/كجم . وهو غير سام عن طريق الجلد ، كما أنه يعتبر قليل الخطر عند تعاطيه عن طريق الفم . وتتوقف درجة السمية على الصورة الموجودة عليها ، فالمحاليل الزيتية أكثر سمية من المعلقات الخشنة . وتعتبر مادة الروتينون ذات تأثير تخديرى لأعصاب الفقاريات ، ويكون أوضح تأثيراً على عملية التنفس .. ويمتاز التسمم الحاد بالأعراض الآتية :

(أ) تنبيه يتبعه تثبيط للجهاز التنفسي .

(ب) اختلال التوازن العضلي .

(ج) الموت نتيجة فشل التنفس .

ويسبب التسمم المزمن تعفنًا في خلايا الكبد .



شكل (٤ - ٤) : تأثير الروتينون على ضربات القلب في فترات دودة الحرير .

Chlorinated hydrocarbons

ثالثاً : المبيدات الكلورينية

تتميز المبيدات الكلورينية بقدرتها على الذوبان في الزيوت ، وعدم ذوبانها في الماء وحيثما تذوب في الماء يمكن أن تمتص بسهولة خلال الجلد ، ويقل معدل الامتصاص عند استخدام المبيد في صورة صلبة . وتمتاز هذه المجموعة من المركبات بقدرتها على الذوبان بسهولة في جلد الحشرة ، وضعف نفاذها خلال جلد الحيوان .

ونظراً لقدرتها على الذوبان في الزيوت ، فإنها تتراكم في الأعضاء التي تحتوي على كميات كبيرة من الدهن ، مثل الكبد ، والكلية ، والطحال ، والغدة الجار كلوية ، كما أنها توجد في اللبن . وقد أظهر الفحص الذي يعقب الموت أن هناك مظاهر مرضية في الأعضاء التي تنجح في هدم المبيد Detoxification Organ ، مثل الكبد ، وأيضاً في الأعضاء التي تتخلص من المبيد Elimination organ ، مثل الكلية . وتظهر علاقة المبيدات الكلورينية بالأنسجة التي تحوى الدهون ، مثل الجهاز العصبي .

أعراض التسمم حادة يمكن تلخيصها فيما يلي

١ — الهياج غير الطبيعي Hyper excitability

٢ — الأرق Insomnia

٣ — التشنجات المركزية والظرية Central and peripheral convulsions ، والتي تؤدي إلى :

(أ) زرقة البشرة الناتجة عن نقص الأكسجين في الدم Cyanosis

(ب) الفشل في التنفس Respiratory Failure

بينما تظهر أعراض التسمم الزمن على النحو التالي

١ — التهيج المعوي Gastro-intestinal irritation

٢ — فقد الشهية Anorexia

٣ — غثيان أو دوار Nausea

٤ — النقص في الوزن Loss of weight

٥ — الإجهاد Fatigue

٦ — الأنيميا Hypochromic anemia

٧ — الصداع Headache

كما تؤدي هذه المبيدات إلى حساسية القلب للتنبيه السمبثاوى ، والذي ينتج غالباً بتأثير هرمون Epinephrine . ويوضح الجدول (٤-٢) الجرعات المميتة Fatal doses لبعض المبيدات الكلورينية العضوية .

ولم نعرف بعد أى مضادات للتسمم بالسوموم الكلورينية العضوية . وعموماً .. يجرى غسيل للمعدة Stomach lavage ، كما يتم تناول المسهلات Cathartic ، مثل : الزيوت المعدنية ، وكبريتات

جدول (٤) : الجرعات المميتة عن طريق الفم والجلد لبعض المبيدات الكلورية .

المبيد	الجرعة القمية الحادة LD50 مللجم/كجم	الجرعة الجلدية الحادة LD50 مللجم/كجم
Bulan	٣٠٠	—
DDT	٤٠٠	—
DDD	٣٠٠٠	—
DFDT	١٠٠٠	—
Dilan	١٠٠٠	—
Kelthane	٦٦٨ — ٨٤٢	١٨٧٠ (الأرناب)
Methoxy chlor	٦٠٠٠	—
Neotran	٥٠٠٠	—
Ovotran	٢٠٠٠	—
Perthane	٨١٧٠	—
Prolan	٤	—
Tedion	>١٤٧٠٠	>١٠٠٠٠ (الأرناب)

الصدوديوم لمنع امتصاص السم في الأمعاء . وعند حدوث التشنج يحقن المصاب بمادة Pentobarbital في الوريد لوقف التشنج ، كما يتم تناول جرعات كبيرة من الفيتامين كمصدر غذائي غني بالبروتين والكربوهيدرات والكالسيوم . ونظراً لسمية هذه المجموعة الشديدة ضد الثدييات وميلها للتخزين في الأنسجة الحيوانية وتضخمها البيولوجي بالإضافة إلى بقائها البيئي العالي ، فهناك محاذير وقبود شديدة على استخدامها .

مآذج للسمية النوعية لبعض مبيدات هذه المجموعة

١ - الـ D.D.T .

يعتبر الـ D.D.T . سماً عصبياً بطيء التأثير نسبياً في القتل ، وهو فعال جداً ضد الحشرات ذات الهيكل الكيتيني Chitinous skelton ، مثل البعوض (يرقات وحشرات كاملة ، والذباب ، والفراشات ، وبهم رشه على السطوح ، وله أثر باق يمتد لمدة ٦ أسابيع على الأقل ، وهو مبيد بالملازمة يمتص خلال الجليد ، ولا يعتبر الجليد حاجزاً واقعياً لدخول المبيد ، حيث إن الجرعة السامة عن طريق الملازمة تعادل الجرعة السامة اللازمة بالحقن ، بالإضافة إلى ذلك .. فإن مادة

الكيتين لها قابلية للتوافق وامتصاص الـ د.د.ت ، ومن هنا ، فإن درجة الحساسية أو المقاومة لهذا المركب ترجع إلى وجود أو غياب مادة الكيتين في الأنواع المختلفة من الحشرات ، كما أن لحجم المساحة المعرضة من الكيوتيكل تأثيراً هاماً في درجة سمية الـ د.د.ت للحشرات ، حيث تتناسب نسبة الموت طردياً مع المساحة المعاملة بالمبيد . ومن المعروف أن مبيد الـ د.د.ت ينتقل بعد تحلله للجليد إلى الجهاز العصبي الطرقي .

Mode of action of DDT

طريقة تأثير مركب الـ د.د.ت على الحشرات

هناك الكثير من النظريات التي تفسر طريقة فعل الـ د.د.ت ومشابهاته . وأهم هذه النظريات

هي :

١ — يعتبر الجهاز العصبي العضلي ومراكز التقاء الأعصاب (الشبكات العصبية) هي أهم أماكن تأثير الـ د.د.ت ، كما لوحظ أن محاور الخلايا العصبية قد تتأثر أيضاً بالمبيد تحت ظروف التركيزات المتوسطة .

٢ — لم تظهر الدراسات البيوكيميائية أى تداخل واضح للـ د.د.ت مع النظام الإنزيمي المتخصص . وقد أوضحت الدراسات الخاصة بالنشاط الكهربى للأعصاب المعاملة بالـ د.د.ت أن الموت يرجع إلى الخلل في أداء الجهاز العصبي الوظيفي ، حيث يؤدي الـ د.د.ت إلى زيادة حدة التيارات العصبية المتجهة إلى الجهاز العصبي المركزي ، والتي تبه الخلايا العصبية الحركية بشكل غير طبيعي ؛ مما يؤدي إلى عدم التوافق في النشاط العصبي الحركي ، والذي يتناسب طردياً مع تركيز المبيد .

٣ — اقترح أن الـ د.د.ت ومشابهاته تعمل على إذابة السطح الليبيدي للمحور العصبي ، مما يؤدي إلى تشويه الغشاء المسلول عن النشاط الناقى .

٤ — لوحظ أن مركب الـ د.د.ت يؤدي إلى نقص نفاذية أيون الكالسيوم داخل العصب ، كما أن زيادة أيونات الكالسيوم في الوسط تضاد سمية مركب الـ د.د.ت ، وبالتالي فإن نقص أيونات الكالسيوم تشابه تأثير الـ د.د.ت ، حيث إن استمرار خروج السوائل العصبية يتناسب عكسياً مع تركيز أيونات الكالسيوم .

٥ — أشار البعض إلى أن الـ د.د.ت يرتبط بليوبروتين الغشاء العصبي .

٦ — من أهم نظريات تفسير فعل الـ د.د.ت هي التي تشير إلى أن الـ د.د.ت يزيد الجهد السالب بعد الموجب ، والذي يرتبط بانبعاث البوتاسيوم في الصراصر والنديات ؛ مما يؤدي إلى تثبيط انطلاق البوتاسيوم . وقد ظهر أن التركيز العالى للبوتاسيوم يقلل من فعل الـ د.د.ت على العصب . كما أن مركب الـ د.د.ت يزيد من نفاذية أيون البوتاسيوم في الجهاز العصبي للصرصور .

٧ — أشار Holan عام (١٩٦٩) إلى أن نشاط الـ د.د.ت يعتمد على شكل الجزيء ، حيث ترتبط الحلقة العطريتان للمركب بالجزء البروتيني من غشاء المحور العصبي ، بينما يتداخل الجزء القمي ، والذي يحوى مجموعة (cct3) ، مع التوصيل العصبي الطبيعي للمحور .

٨ — هناك توافق أو تجاذب بين الـ د.د.ت وكولستروال الأنسجة ، والذي يوجد في صورة معقدة مع بعض الليبيدات الموجودة في الخلية العصبية ، مما يسبب حالة الهياج . Excitability .

٩ — تشير بعض النظريات إلى أن الـ د.د.ت ينشط بطريق غير مباشر فعل إنزيمى السيوكروم أكسيديز Cytochrome oxidase ، والسكسينيك ديهيدروجينيز Succinic dehydrogenase .

١٠ — أشار Koch عام ١٩٦٩ إلى أن قدرة الـ د.د.ت على تثبيط إنزيمات ATP ترجع إلى عدم التوازن الأيوني الذي يحدث التسمم العصبي .

١١ — هناك نظرية تشير إلى أن حقن دم الحشرات والحيوانات المسمم بمبيد الـ د.د.ت في حشرة أخرى غير معاملة يؤدي إلى موتها ، مما يظهر وجود مواد سامة في الدم . واقترح أن هذه المواد هي كارنتين Carnitine ، داي تيروبين Dyterobetaine ، والكريتوبين Cretobetaine ، إلا أن هذه المواد السامة يمكنها أن توجد في دم الحشرات المسممة بمركبات أخرى ، مثل الديلدرين .

أعراض تسمم الحشرات بالـ د.د.ت

(أ) أعراض التسمم الخارجية

تدل الأعراض النموذجية للتسمم بالـ د.د.ت في الحشرات على أن التأثير يكون على الجهاز العصبي ، ويظهر تتابع الأعراض على النحو التالي :

- ١ — ارتعاشات في جميع أجزاء الجسم والأطراف تسمى DDT-jitters .
- ٢ — عدم انتظام الحركة ، أو قد تنتظم لدرجة أن إحداث أى صوت أو حركة خارجية يؤدي إلى إظهار نشاط غير عادي على الحشرة ، بحيث تنقلب الحشرة على ظهرها ، ثم تستوى مرة ثانية في حركات متتابعة ، حتى تفشل الحشرة في الاستواء ، كما تفقد السيطرة على أرجلها .
- ٣ — تظل الأرجل في رجفات سريعة ، وينبض القلب حتى الموت الذي يتم عادة بعد ٢٤ ساعة من بداية ظهور الأعراض . وعموماً .. فإن التسمم باللامسة يؤدي إلى سرعة موت الحشرة (١٢ ساعة) ، بالمقارنة بالتسمم عن طريق المعدة (١٧ — ٤٢ ساعة) .

(ب) أعراض التسمم الداخلية

تظهر نتيجة التسمم بالـ د.د.ت مجموعة من الأعراض المرضية ، معظمها ينصب على الأعصاب ، منها :

- ١ — ذوبان جزئي في مجارى الألياف العصبية .
- ٢ — تحلل الأنوية في المخ والعقد العصبية الصدرية ، وكذا تكتل كروماتين الأنوية في الألياف العصبية .
- ٣ — تكسر وتحلل أجسام جولجي في الخلايا العصبية عند مرحلة الصرع ، وتختفى هذه الأجسام بعد الموت .
- ٤ — لوحظ أن مركب الـ د.د.ت يزيد من استهلاك الأكسجين بشكل حاد في جميع الحشرات التي تمت دراستها . ويرتبط زمن حلوث أقصى زيادة في الاستهلاك مع أعلى مستوى في شدة الارتجاجات ، ويرجع ذلك إلى أن النشاط العضلي الزائد الناتج من الفعل العصبي الحاد نتيجة المعاملة بالـ د.د.ت يحتاج إلى معدلات عالية من الأكسجين .

Mammalian toxicity of DDT

سمية الـ د.د.ت للتدنيات

يحدث التسمم بالـ د.د.ت نتيجة لدخول المبيدات في الجسم ، إما عن طريق الفم ، أو الجلد ، أو التنفس ، وبذلك تختلف الجرعة السامة باختلاف طريقة الدخول . وعموماً .. فإن الجرعة السامة عن طريق الجلد توازي ٤ أمثال الجرعة السامة عن طريق الفم ، كما تختلف الجرعة باختلاف نوع الحيوان ، وكذلك باختلاف الخواص الطبيعية للمادة .

(أ) التسمم عن طريق الفم

تقدر الجرعة LD₅₀ الحادة عن طريق الفم للإنسان بحوالى ١٥٧ ملليجرام/كجم ، بينما تصل إلى ٢٥٠ ملليجرام/كجم في الفئران ، حيث إنها تعتبر أكثر الحيوانات حساسية . علاوة على ما سبق .. فإن كمية الجرعة السامة تختلف حسب نوع الغذاء ، حيث تزداد السمية وتخفض الجرعة السامة في الأغذية الدهنية ، وذلك لقدرته المبيد على الذوبان في الدهون .

(ب) التسمم عن طريق الجلد

تقدر LD₅₀ لإناث الفئران ٢٥١٠ ملليجرام/كجم . ويحدث التسمم بمبيد الـ د.د.ت عن طريق الجلد إذا عمل على حالة محلول زيتي ، أو مذاب في مذيب عضوى ، حيث يمكن للمادة أن تمتص خلال الجلد ، في حين أن مساحيق التفتير تكون غير سامة . وعموماً .. يعتبر الـ د.د.ت أقل المبيدات الكلورينية العضوية سمية على التدنيات عن طريق الجلد ، حيث إن تركيز ٨٪ من الـ د.د.ت في صورة مستحلب لم يسبب أى ضرر لحيوانات المزرعة في حين أن مثل هذا التركيز في مبيدات كلورينية أخرى ، مثل الكلوردان ، والتوكسافين ، والتلدين قد يؤدي إلى الموت .

(ج) التسمم عن طريق التنفس

تعتبر الأضرار الناتجة عن استنشاق الـ د.د.ت غير هامة ، حيث إن التركيز اللازم لإحداث التسمم هو ٢٠ ملليجرام/لتر . وهذا التركيز يوازي ٤٠٠٠ التركيز اللازم لمكافحة الحشرات (٠,٠٠٥ ملليجرام/ لتر) .

أعراض التسمم بالـ د.د.ت في الثدييات

لا يؤدي مسحوق الـ د.د.ت إلى تهيج الجلد ، إلا إذا امتص خلال الجلد مذاب في Dimethyl phthalate ، أو الزيوت المعدنية . ولا يؤثر استنشاق الرش المحتوي على ٥٪ د.د.ت لمدة ٥ أيام على الإنسان . ويمتص حوالي ٥٠ — ٩٠٪ من المبيد الموجود في محلول زيتي خلال القناة الهضمية ، ويتحول حوالي ٧٥ — ٨٠٪ من الـ د.د.ت الممتص إلى DDA ، ويتخلص منه في البول بعد حوالي ٢٠ يوماً . وقد تتراكم متبقيات الـ د.د.ت في الدهن على صورة DDT أو DDE ، وبعد حوالي ٣ أشهر يظل ٥٠٪ من المبيد المتراكم موجوداً . وإذا استمر التعرض للـ د.د.ت ، يتوقع أن يتراكم المبيد أو مثيلاته في الدهن . ويعمل الـ د.د.ت في الثدييات كسم للنخاع الشوكي Cerebrospinal poison ، وذلك عكس تأثيره على الحشرات ، حيث يتداخل في نقل أيون الكالسيوم على سطح العصب ، كما يمنع أو يبطئ نظم إنزيمات التأكسد والاختزال .

(أ) أعراض التسمم الحاد

في حالة الجرعات الكبيرة تظهر أعراض التسمم بعد ٣٠ دقيقة ، وأحياناً بعد ٢ — ٣ ساعات . وتظهر أعراض التسمم الحاد على النحو التالي :

- ١ — فقدان الشهية Anorexia .
- ٢ — نقص الوزن Loss of weight .
- ٣ — الهياج الزائد Hyper excitability .
- ٤ — ارتجافات وتشنجات Tonic & clonic Convulsions .
- ٥ — شلل Paralysis .
- ٦ — الموت نتيجة لعدم القدرة على التنفس Death by respiratory failure .

وتقدر الجرعة المميتة للإنسان بحوالي ٣ جم ، وتعرض أعراض التسمم الحاد في الثدييات إلى اضطراب الجهاز العصبي المركزي ، حيث يبدو أن المخيخ والمراكز الحركية العليا في منطقة القشرة المخية تمثل مراكز التأثير .

(ب) أعراض التسمم المزمن

يمثل التسمم المزمن بمركب د.د.ت خطراً كبيراً ، فعند تغذية الفئران بمجوعة قدرها ٥ — ١٠ أجزاء في المليون تؤدي إلى ظهور تغيرات ميكروسكوبية في الكبد ، حيث تظهر البقع السوداء نتيجة

موت خلايا النسيج Necrosis مع تحلل المخيخ . كما يقل عدد كرات الدم البيضاء ، بالإضافة إلى زيادة وزن الكبد بنسبة ٤٠٪ . علاوة على ذلك .. فقد يظهر تآكل في العضلات مع تحلل الغدد الدرقية وتلف المبايض . وقد يظهر الـ د.د.ت أو مشتقاته في اللبن أو البول .

وتظهر أعراض التسمم المزمن الخارجية على النحو السابق ذكره عند الحديث عن المبيدات الكلورينية بوجه عام .

وقد أوضح التقدير الكمي وجود متبقيات الـ د.د.ت على النحو التالي :

- التفاح والكمثرى = ٢٥ جزءاً في المليون .
- اللحم = ٧ أجزاء في المليون .
- اللحم المحتوى على الدهن = ٦٨ جزءاً في المليون .
- الزبدة = جزءان في المليون .

Methoxy chlor

٢ - الميثوكسى كلور

أحد مشابهات الـ د.د.ت ، وهو أقل منه سمية ، أى أنه أكثر أماناً . وتقدر LD₅₀ للفئران بحوالى ٦٠٠٠ جم/كجم . تبلغ سميته $\frac{1}{10}$ سمية الـ د.د.ت ضد الثدييات ، ولا يتجزأ بدرجة واضحة في الأنسجة الدهنية . وقد يرجع إلى هدم المركب وتحلله في جسم الحيوان . وأعراض التسمم هي نفسها أعراض التسمم العامة للمركبات الكلورينية .

Rhothane

٣ - الروثان

تبلغ سميته $\frac{1}{10}$ سمية الـ د.د.ت في حالة التسمم الحاد ، و $\frac{1}{10}$ سمية الـ د.د.ت في حالة التسمم المزمن ، ويتجزأ في الدهن بتركيزات أعلى من الـ د.د.ت ، ويتحول إلى DDA ، ويتخلص منه في البول ، ويسبب اضمحلال وتحلل قشرة غدة الأدرينال .

BHC

٤ - سادس كلوريد البنزين

تبلغ الجرعة LD₅₀ القمية في الفئران ٨٨ — ٩١ مللجم/كجم . ولهذا المركب أربعة مشابهات . والمشابه جاما (Lindane) أهم هذه المشابهات ، ويوجد بنسبة ١٠ — ١٢٪ ، وهو أكثر سمية عن غيره من المشابهات ، ويمتص أساساً خلال الجلد والمعدة ، وليس له صفات الثبات السمي . وهو أكثر أماناً من الـ د.د.ت ، بينما تبلغ سميته حوالى ٥ مرات قدر الـ د.د.ت ، و ١٨ مرة قدر البيرثرين . ويبدو أن تأثيره يكون على الجهاز العصبي المركزى في الحشرات . ويسبب سادس كلوريد البنزين الأعراض التالية للثدييات :

١ — تقلص عضلى متقطع Intermittent muscle spas

٢ — غثيان أو دوار Nausea .

٣ — تشنجات Convulsions .

٤ — القشل في التنفس Respiratory Failure .

وتختلف أعراض سمية مشاهدات BHC في الثدييات ، حيث يسبب اللندين تشنجات وحساسية فائقة متنوعة بغيوبة Coma . أما المشابهة (S) (B) فهو يسبب غيوبة ، دون أن يبه الجهاز العصبي المركزي . وتظهر أعراض التسمم باللندين بعد ١ — ٢ ساعة ، ويتبعه الموت بعد ٢٤ ساعة . ويتم التخلص من اللندين في البول والبراز ، ويظهر أيضاً في اللبن . ويتم التخلص من تركيزات في حدود ١٠٠ — ٥٠٠ جزء في المليون بعد أسبوعين . ويسبب التسمم باللندين تغيرات باثولوجية في الكبد . وقد يسبب تحللاً للفتوات الكلوية ، والمثانة البولية ، والمعدة ، والقناة الهضمية ، والقلب ، وقد يحدث نزيفاً للثة .

Chlordane

٥ - الكلوردان

يفقد المبيد سميته بعد الرش بمحلول ١٢ أسبوعاً . تبلغ سميته حوالي $\frac{2}{3}$ سمية الـ د.د.ت وتظهر الأعراض بعد حوالي ٤٥ دقيقة في صورة :

(وتبلغ LD₅₀ القمية في الفئران ٤٥٧ — ٥٩٠ ملليجرام/كجم) :

١ — فقدان الشهية Anorexia .

٢ — العمى Blindness .

٣ — عدم القدرة على تنسيق الحركات العضلية Ataxia .

٤ — تشنجات Convulsions .

٥ — زرقة البشرة الناشئة عن نقص الأكسجين Cyanosis ، ويحدث الموت في أغلب الأحوال بعد ٣ — ٤ أيام . وإذا تمكن الحيوان من أن يتحمل الجرعة المميتة لمدة ٦ أيام ، فإنه قد يتمكن من الشفاء .

Heptachlor

٦ - الهبتاكلور

وتبلغ سميته حوالي ٤ — ٥ مرات سمية الكلوردان ، ومتيقاته أقل خطورة . وتصل الجرعة القمية الحادة للفئران حوالي ١٠٠ — ١٦٢ ملليجرام/كجم ، بينما تبلغ الجرعة الحادة عن طريق الجلد LD₅₀ للفئران ١٩٥ — ٢٥٠ ملليجرام/كجم .

Aldrin

٧ - الألدرين

تبلغ LD₅₀ الحادة القمية ٦٧ ملليجرام/كجم . ويسبب المبيد هياجاً للقناة الهضمية Gastro intestinal irritation ، وإسهالاً Diarrhea ، واختلالاً حركياً Incoordination ، والتقيج الزائد

Hyperirritability ، والتشنج Convulsions ، ثم الموت Death . وتظهر هذه الأعراض بعد حوالي ١ — ٤ ساعات من الحقن بالجرعة المميتة ، وتحدث الوفاة بعد ٢٤ ساعة . ويمتص هذا المركب خلال الجلد ، ويسبب تسمماً مرزماً مصحوباً بعفن في الكبد ، وتغلل الكلية ، والمخ ، واحتقان الشعب الهوائية Pulmonary congestion ، والاستسقاء Edema .

Dieldrin

٨ - الديلدرين

تبلغ الجرعة القمية الحادة LD₅₀ للفران ٤٦ ملليجرام/كجم ، بينما تبلغ الجرعة الحادة عن طريق الجلد LD₅₀ ١٠٠ — ١٠٢ ملليجرام/كجم . وأعراض التسمم المزمن هي : فقد الشهية ، ونقص الوزن ، وتشنجات .

Endrin

٩ - الإندرين

الجرعة القمية الحادة LD₅₀ للفران تبلغ ٧,٥ — ١٧,٥ ملليجرام/كجم ، بينما تبلغ الجرعة الحادة عن طريق الجلد LD₅₀ ١٥ ملليجرام/كجم . ولذا يعتبر الإندرين أكثر سمية للتدييات من الديلدرين . ونظراً لسميته العالية يحظر استخدامه في كثير من الدول . ونظراً لقلة ذوبانه في الماء ، فإن متبقياتة تستمر لفترة طويلة على النبات .

Octachloro comphene (Toxaphene)

١٠ - التوكسافين

الجرعة القمية الحادة للفران عن طريق الفم LD₅₀ = ٨٠ — ٩٠ ملليجرام/كجم ، والجلدية ٧٨٠ — ١٠٧٥ ملجم/كجم ، وهو أكثر المبيدات الكلورينية قدرة على إحداث التسمم الحاد ، وأقلها في إحداث التسمم المزمن . وقد يرجع ذلك إلى هدم المركب في الكبد ، وإفرازه في البول واللبن . ويمكن تلخيص أعراض التسمم في زيادة إفراز اللعاب ، والارتجافات ، والتشنجات ، ثم الموت نتيجة عدم القدرة على التنفس . وتظهر التغيرات التشريحية في صورة تغلل الكلية وفصوص الكبد ، وكذا تقع الكبد وتغفنه . وتظهر هذه الأعراض بعد ساعة من الحقن ، ثم يحدث الموت بعد ٤ — ٢٤ ساعة بعد تعرض الحيوان للجرعة المميتة .

Organophosphorus insecticides

رابعاً : المبيدات الفوسفورية العضوية

تعتبر من أكثر مجاميع المبيدات الحشرية فاعلية ضد الحشرات . وأول من اكتشفها العالم الألماني Gerhard Schrader ، حيث لاحظ الخواص الإبادة لهذه المجموعة ، وذلك خلال الحرب العالمية الثانية . وقد اشتقت سلسلة من المركبات الفوسفورية العضوية أطلق عليها (G-gases) ، أو غازات الأعصاب Nerve gases . ومن حسن الحظ لم تستعمل هذه الغازات خلال الحرب العالمية الثانية ، وإنما استخدمت بعد ذلك في مجال مكافحة الآفات .

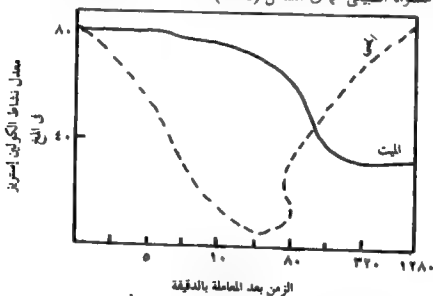
تأثير المبيدات الفوسفورية العضوية على الحشرات

تعتبر المبيدات الفوسفورية العضوية سموماً عصبية ، وتمتاز بأنها ذات تركيب كيميائي متشابه ،

إذ يمكن اعتبارها مشتقات حمض الفوسفوريك ، وعلى ذلك — فإن تأثيرها على الحشرات متشابه إلى حد كبير ، فهي سريعة المفعول ، كما يمكنها أن تنفذ خلال جميع المنافذ (القدم — الجلد — النفور التنفسية) ، وتنتقل في جسم الحشرة خلال الدم . والجهاز الحساس الذي يتأثر بالمبيد الفوسفوري ، والذي يبدو أن تثبيطه يؤدي إلى موت الحشرة هو إنزيم الكولين إستريز Cholin esterase . وعليه .. فإن درجة كفاءة المبيد تتوقف على قدرته على إيقاف عمل إنزيم الكولين إستريز .

وتظهر أعراض التسمم من النوع الكوليني Cholinergic بمجرد ملامسة المبيد للحشرة في صورة :

- ١ — زيادة في التنفس .
- ٢ — زيادة في معدل ضربات القلب .
- ٣ — حركة نشاط غير طبيعي .
- ٤ — الارتجافات .
- ٥ — الهياج .
- ٦ — الشلل .
- ٧ — الموت ، والذي قد يتم خلال ساعات ، حيث ينخفض مستوى الكولين إستريز بشتات بعد ساعة من المعاملة ، ثم يرتفع مستواه مرة أخرى ، وبشتات في حالة الحشرات التي تنجو من الموت إلى أن يصل إلى مستواه الطبيعي كما في الشكل (٤-٥) .



شكل (٤ - ٥) : معدل تثبيط إنزيم كولين إستريز في الذباب المنزلي الميت والذي نجا من الموت بعد المعاملة بالملاثيون بجرعة LD_{50}

ملحوظة

قد يكون اختلاف سرعة نفاذ المبيد داخل جسم الحشرة عاملاً في مقاومة الحشرة للموت ، ولو أن جلد الحشرة لا يعتبر حاجزاً في طريق نفاذ الباراثيون إلى جسم الحشرة ، وهو يشبه الـ d.d.t.

في ذلك ، حيث إن الجرعة القاتلة عن طريق الملامسة = الجرعة القاتلة عن طريق الحقن .

طبيعة فعل المبيدات الفوسفورية العضوية

Mode of action of Organophosphates

يعمل إنزيم الكولين إستريز على سرعة التحلل المائي للأستيل كولين (ACh) ، والذي يفرز من نهايات الأعصاب ، ويكون مسئولاً عن نقل السيالات العصبية خلال مراكز الاشتباك العصبي . وإذا استمر تراكم إفراز الأستيل كولين ، فإنه يؤدي إلى حدوث خلل في نظام النقل العصبي ، نتيجة لزيادة حدة وقوة السيالات العصبية ، مما يؤدي إلى الموت .

وترجع سمية التدييات نتيجة التعرض لمركبات مضادة لإنزيم الكولين إستريز ، مثل مركب DFP ، إلى تراكم الأستيل كولين . وتسلك المبيدات الفوسفورية العضوية في نشاطها الإبادي للحشرات نفس الطريق ، حيث تثبط إنزيم الكولين إستريز في الحشرات ، والذي أثبت وجوده في الأنسجة العصبية للحشرات . ويوجد هذا الإنزيم بكميات كبيرة في الحشرات ، بالمقارنة بالتدييات (الكمية منسوبة للوزن) . وحتى الآن من الصعب إجراء دراسات كمية لطبيعة التفاعل بين الإنزيم والمثبط . وقد يرجع ذلك إلى عدم التوصل إلى الإنزيم في صورة نقية تماماً . وهناك بعض الإستريزات بخلاف الكولين إستريز تثبط بفعل المبيدات الفوسفورية العضوية ، ومنها : الكيموتريسين Chymotrypsin ، والإنزيم المحلل للبروتين Proteolytic enzyme .

فعل إنزيم الأستيل كولين إستريز .

يوضح الشكل التخطيطي (٤-٦) كيفية قيام إنزيم الأستيل كولين إستريز بوظيفته ، وفيه يكون الإنزيم E والمادة الخاضعة (الأستيل كولين) S معقد ES ، والذي ينفصل إلى الكولين ، و Acetyl enzyme EAC . وفي المرحلة الأخيرة يحدث تحلل مائي ، مع إعادة تكوين الإنزيم مرة ثانية بالإضافة إلى الخلات ، والذي يكون مع الكولين مرة أخرى مركب الأستيل كولين .



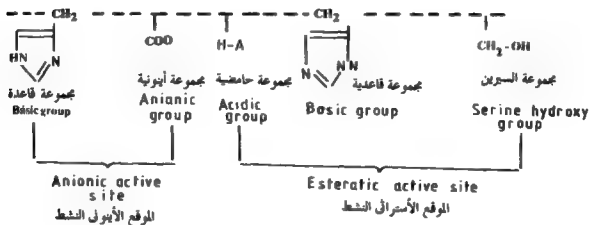
شكل (٤-٦) : رسم تخطيطي لوظيفة انزيم الكولين إستريز .

ويحتوى المركز النشط للإنزيم على موقعين نشيطين :

(أ) الموقع الأنْيُوني Anionic site : وهو موقع يحمل شحنة سالبة ، ويربط الجزء الكاتيوني

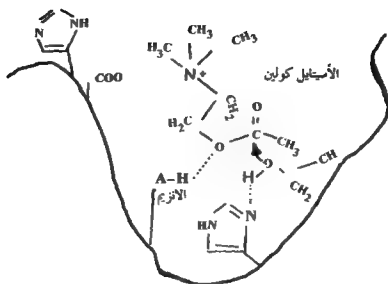
Cationic part للمادة الخاضعة بقوى تسمى Coulomb Forces وهي في العادة مجموعة كربوكسيل لحمض أميني تركيبه العام Amino dicarboxylic acid .

(ب) الموقع الإستراتي Esteratic site : ويحتوى هذا الموقع على مجموعة كحول (لحمض الأميني المتحول Serine) مع حمض نشط ومجاميع قاعدية . وتكون المجاميع القاعدية غالباً حلقات إيميدازول . وبأخذ شحنة البروتون ، فإن حلقة من حلقات الإيميدازول تنشط كحول الحمض الأميني السبرين إلى تكوين قادر على أن يحدث له عملية أستلة Acetylation . وبعد أن يحدث التغير الشكلي في الموقع النشط تقوم حلقة ثانية من الإيميدازول بتسهيل التفاعل مع جزيء الماء . وتكون النتيجة وجود أيون هيدروكسيل يعمل على حفظ التحلل المائي للأسيتيل السبرين . أما المجموعة الحامضية في الجزء الإستراتي ، فلم يحدث بعد دورها ، وإن افترض أن يكون دورها مماثلاً لإعطاء أكسجين الإستر في مركب الأسيتيل كولين شحنة البروتون . وعموماً .. يمكن القول إن الموقع الإستراتي هو المستول عن تحليل مادة التفاعل شكل (٤-٧) .

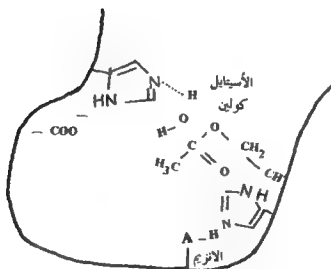


شكل (٤ ٧) : تركيب الأسيتيل كولين إستريز

ويوضح الشكل (٤-٨) معقد الإنزيم والمادة الخاضعة (الأسيتايل كولين) ES كما يوضح الشكل (٩-٤) عملية التحلل المائي لإنزيم الكولين إستريز الذي حدثت له عملية أستلة Acetylated AchE .



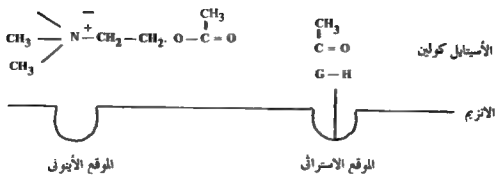
شكل (٤ - أ) : تكوين معقد من الإنزيم ومادة التفاعل .



شكل (٤ - ب) : التحلل للماء لإنزيم الكولين إستريز الذي حدثت له عملية أسلة .

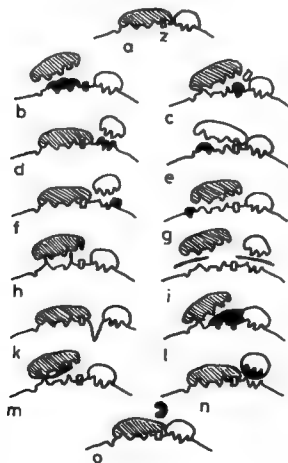
والشكل (٤-١٠) يوضح كيفية تداخل المثبط (المبيد) مع الإنزيم ، وهي مأخوذة عن Leyden
webb, J ١٩٦٣ .

وفي تصور العالم ليدين ويب تمثل X ، Y مادتين وسيطتين ، أو مادة وسيطة واحدة ومرافقاً



شكل (١٠ - ٤) : كيفية تداخل الخيط مع الإنزيم

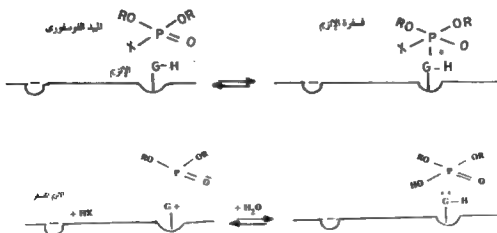
إنزيميا ، بينما Z عبارة عن عامل مساعد ليس من الضرورة وجوده ، مثل أيون أحد المعادن الذى يساهم فى ارتباط الوسيط الكيميائى على سطح الإنزيم . وفى جميع الحالات تمثل المادة المثبطة بجزء مظلل بالسواد كما فى الشكل (١١-٤) .



شكل (١١ - ٤) : كيفية إيقاف وظيفة إنزيم الأسيتايل كولين إستريز .

والحالة (a) تمثل التفاعل الإنزيمى العادى مع الوسيط الكيميائى فى غياب المثبط أو المادة السامة .
والحالة (b) تمثل ما يحدث مع مثبط ذى تركيب كيميائى وصفات تماثل الوسيط الكيميائى ،
مما يسمح للمثبط أن يحل محل الوسيط على سطح الإنزيم . أما الحالة (c) حدث إحتلال لجزء بسيط
من سطح الإنزيم بما يتماثل مع تركيب المثبط . وليس من الضروري أن يحدث تعطيل مباشر للمراكز
النشطة على سطح الإنزيم ، كما فى التصور (a) ، حيث يكسر المثبط الروابط الأندروجينية اللازمة
للتفاعل العادى . والتصورات من h وحتى L تمثل احتمالات التداخل بين المادة المثبطة ومعدن الإنزيم
والوسيط الكيميائى . وجميع هذه التصورات قد تحدث بصورة جزئية أو كلية ، ويتوقف ذلك على
مقدرة المثبط نفسه على تطابق الترتيب الخاص بالوسيط الكيميائى ، والمرافق الإنزيمى ، والعامل
المساعد . وقد يكون التثبيط عكسياً أو غير عكسى . وهذه الاحتمالات كلها تقع فى نطاق الاجتهاد
العلمى ، وليست جميعاً قاطعة الحدوث .

وشكل (٤-١٢) التالى يوضح خطوات تفاعل الإنزيم مع المبيدات الفوسفورية العضوية . ففى
المرحلة الأولى يتكون معقد من الإنزيم والمركب الفوسفورى ، ثم تحدث فسفرة للإنزيم ، ويطلق
عليه « الإنزيم المفسفر » . وفى النهاية يهاجم جزئ الماء الإنزيم المفسفر ، محدثاً التحلل المائى .
ويرجع الإنزيم لحالته الطبيعية بأخذ ذرة الأندروجين ، بينما يتحول المركب الفوسفورى إلى ناتج تحلل
مائى بأخذ مجموعة الكربوكسيل .



شكل (٤ - ١٢) : خطوات تفاعل الإنزيم مع المبيدات الفوسفورية .

ويحتاج تفاعل الاستعادة التلقائية لنشاط الإنزيم مدة أطول مما هو مطلوب لتحلل الإنزيم المرتبط بمجموعة الأستيل (الإنزيم المؤسّل) . ويتوقف حدوث الشفاء أو إعادة النشاط على الترتيب الكيميائي وطبيعة المثبط . وإذا لم يحدث على الإطلاق أو حدث بدرجة يمكن إهمالها يطلق على عملية المثبط أنها غير عكسية « irreversible » .

سمية المبيدات الفوسفورية العضوية للتدييات

Mammalian toxicity of organophosphates

تختلف المبيدات الفوسفورية العضوية من مبيدات شديدة الخطورة إلى أخرى آمنة . ويتوقف ذلك حسب التركيب الكيميائي للمبيد . وتتوقف سرعة الموت على مقدار الجرعة ، فقد تحدث الوفاة خلال دقائق ، وقد تصل إلى ساعات . وعموماً .. فهذه أكثر سمية من الـ d.d.t.ت بحوالى ٢٠ — ٥٠ مرة . وتعتبر الجرعة ٠,٣ جم/كل يوم ذات تأثير خطير على التدييات . كما أن تعاطي ٣ ملليجرامات من المبيدات الفوسفورية لكل كيلوجرام من وزن الجسم عن طريق الفم كاف لإحداث الموت خلال ٨ دقائق . ووفقاً لمعيار الجرعة/الوزن يعتبر الإنسان أكثر حساسية من الفأر .

وتغارس المبيدات الفوسفورية العضوية في التدييات تأثيراتها من النوع Muscarinic effects وذلك بواسطة تنبيه الأعصاب التي تحوى مراكز كولينية ، والتي توجد بعد العقد العصبية ، كما أن لها تأثيراً من النوع Nicotinic effects وذلك بواسطة تنبيه الأعصاب الحركية الجسمية ، والتي توجد قبل العقد العصبية . كما أن لها تأثيراً مركزياً Central effects .

وتظهر أعراض التسمم في التأثير من النوع Muscarinic

في صورة عثيان ، أو دوار Nausea ، والإسهال Diarrhea ، والتوتر الزائد Hypertension ، والعرق sweating ، ونزول اللعاب الزائد Salivation ، والتدميع Lachrymation وانقباض حدقة العين Myosis .

وتظهر أعراض التسمم من النوع Nicotinic

في صورة التجمع أو التحزم العضلي Muscular fasciculations

وتظهر أعراض التسمم من النوع المركزي Central

في صورة الدوار Giddiness والتصلب Tremulousness ، والغيبوبة Coma ، والتشنج Convulsions . وتظهر هذه الأعراض بعد ٣٠ دقيقة من التعرض للمبيد الفوسفوري ، وتحدث الوفاة خلال ٢٤ ساعة . ويرجع ذلك إلى الفشل في التنفس .

وفيما يلي جدول (٤—٣) يوضح LD₅₀ لبعض المبيدات الفوسفورية عند معاملةها عن طريق الفم والجلد في القتران .

جدول (٤ - ٣) : قيم LD₅₀ لبعض المبيدات الفوسفورية عند معالجتها عن طريق الفم والجلد في القفاز .

المبيد	الجرعة القمية الحادة LD ₅₀ ملغم/كجم	الجرعة الجلدية الحادة LD ₅₀ ملغم/كجم	المبيد	الجرعة القمية الحادة LD ₅₀ ملغم/كجم	الجرعة الجلدية الحادة LD ₅₀ ملغم/كجم
Gusathion	١٧,٥-١٢,٥	٢٥٠	Sumithion	٢٥٠	٥٠٠-٢٥٠
Diazinon	٨٥٠-٢٠٠	> ٢١٥٠	Cyanox	> ٢١٥٠	٨٠٠
Dursban	١٦٢-١٣٥	٢٠٠٠	Bidrin	٢٠٠٠	٣٠-١٢,٨
Gardona	٥٠٠٠-٤٠٠٠	-	Hostathion	-	١١٠٠
phosvel	٥٠	٨٠٠ (أرانب)	Disyston	٨٠٠ (أرانب)	٢٠
Cyolane	٨,٩	٥٤	Curacron	٥٤	٣٣٠٠
		(حزير عريا)			
Parathion	١٣	٢١	Fundal	٢١	٣٤٠
Malathion	٢٨٠٠	٤١٠٠ (أرانب)	Supracide	٤١٠٠ (أرانب)	١٦٦٣-١٥٤٦
Lebaycid	٣١٥-١٩٠	٥٠٠-٣٣٠	Anthio	٥٠٠-٣٣٠	١٠٠٠
Dipterex	٦٣٠-٥٦٠	> ٢٠٠٠	Aceticlic	> ٢٠٠٠	٢٠٥٠ (أرانب)

إذا لم يتعرض الإنسان أو الحيوان للتركيز القاتل من المبيد الفوسفوري فمن الممكن أن يتم الشفاء ، وذلك عند استعادة الإنزيم لنشاطه في الجسم . وكلما زاد استهلاك الإنزيم طالت المدة اللازمة للشفاء . وعليه .. فإنه من المنبع بالنسبة للعاملين في مجال المبيدات الفوسفورية أن يجري أخذ عينات من الدم لقياس درجة نشاط الإنزيم ، وذلك حتى يتسنى توفير سبل الحماية اللازمة . وعند ظهور نقص في مستوى النشاط الإنزيمي يتم استبعاد العاملين حتى يعود المستوى إلى حالته الطبيعية . والمستوى الحرج للإنزيم Critical level of enzyme يقدر بحوالي ٣٠٪ من الكمية الأصلية قبل التعرض . وقد أجريت تجارب على التسمم بالمبيدات الفوسفورية العضوية على ١٧٥ رجل . وأوضحت النتائج وجود اختلافات فردية على نشاط الكولين إستريز ، حيث ظهر ١٠٪ نقص في نشاط الإنزيم في البلازما وكرات الدم الحمراء نتيجة للتعرض الخفيف ، و ٢٠٪ نقص في النشاط الإنزيمي في حالة التسمم المزمن ، و ٣٠٪ نقص في حالة التسمم الحاد . وعند استعادة نشاط الإنزيم في كرات الدم الحمراء تلبو في صورة زيادة يومية بمعدل ١ - ٢٪ ، ويجدد إنزيم الكولين إستريز في البلازما بنسبة ٤٠٪ في الخمسة أيام الأولى ، بينما يصل النشاط الإنزيمي إلى كفاءته العالية خلال ثلاثة أسابيع . وعموماً .. فإنه نتيجة لفعل المبيدات الفوسفورية يرتفع معدل الأسيتيل كولين في الدم والمخ إلى ٢-٣ أضعاف في القطة والكلاب والأرانب . ومن الجدير بالذكر أن عملية تنشيط إنزيم الكولين إستريز عملية عكسية ، أي أن عودة مستوى الإنزيم إلى المعدل الطبيعي بعد التعرض للتسمم إنما يرجع إلى تصنيع بروتين جديد للإنزيم .

التسمم المزمن

Chronic toxicity

اختلفت الآراء عند بدء استعمال المبيدات الفوسفورية العضوية من ناحية تأثير التسمم المزمن ، فقد كان الاعتقاد أن الباراثيون من المواد المخزنة في الجسم ، وأن تناول الحيوان لجرعات تحت مميتة يسبب أعراض التسمم والوفاة خلال فترات طويلة ، أى أسبوع أو أكثر ، إلا أنه ثبت أن الباراثيون وغيره من المبيدات الفوسفورية لا تخزن في الجسم ، وإنما تتحلل إلى مركبات أقل سمية ، وعلى ذلك .. فإن التسمم المزمن الناتج من استمرار تعاطى هذه المبيدات إنما يرجع إلى الشيط المستمر لأنزيم الكولين إستريز . وعند وقف التعاطى ، فإن نسبة الإنزيم ترجع تدريجياً إلى مستواها الطبيعي . وقد وجد مثلاً أنه عند تعاطى الفئران لجرعات تحت مميتة من الباراثيون لمدة عامين لم يظهر أى أثر على نمو الحيوان ، باستثناء أعراض التسمم الأولية . كما وجد أن الباراثيون يتم تخيله وهدمه داخل جسم الحيوان إلى المركبات الآتية :



وتظهر هذه المركبات (نواتج التمثيل أو المثلثات) في دم الحيوان ، وتفرز مع بول الحيوان ، كما تظهر في لبن المواشى ، في حين أن الباراثيون لم يظهر له أثر في البول أو اللين ، مما يثبت التحلل الكامل لهذا المركب في الجسم ، ولذلك يتم التأكد من نوع التسمم بالمبيدات الفوسفورية بإجراء نظامين من التحليل :

- (أ) تحليل الدم والمصل للملاحظة النقص في النشاط الإنزيمى .
- (ب) تحليل البول للملاحظة ظهور نواتج التحلل .

ومن مظاهر التسمم المزمن

- (أ) التهاب الملى أو القولون Enterocolitis
- (ب) تعفن الحوصلة الصفراوية Necrosis of the gall bladder
- (ج) احتقان الدم Hyperemia
- (د) استسقاء الرئة أو المخ Edema of the lung & brain

General Therapy

العلاج العام للتسمم بالمبيدات الفوسفورية العضوية

في حالة التسمم المتوسط ، فإن الحقن في الوريد أو العضل بمادة سلفات الأترويين ذو تأثير مانع للتسمم ، حيث يتم تعاطى المريض ٢ ملليجرام من سلفات الأترويين كل ٣٠ دقيقة ، بالإضافة إلى ٠,٥ جم من Pyridine-2-aldoxine كل ساعتين .

وفي حالة التسمم الحاد لا يوجد أى مضاد كاف لمنع التسمم Antidote . ويتم الحقن بسرعة بـ ٢ ملليجرام سلفات الأترويين في الوريد ، مع تكرار الحقن كل ٢٠ دقيقة ، وبعد ذلك يتم الحقن

بمادة PAM بمعدل ٠,٥ جم في الوريد ، مع تكرار الحقن كل ساعتين . وفي بعض الحالات تزداد الكمية إلى ١٠٠ جم من سلفات الأتروپين .

ومنذ سنوات أشار Engelhard & Erdmann إلى استخدام منشطات الكولين إستريز Cholin esterase reactivator كمضاد للتسمم . وقد وجد أن مادة Toxogonin عند معاملة بتركيزات منخفضة (٢٥٠ ملليجرام) لها قدرة تشييطية لإنزيم الكولين إستريز أسرع من المعاملة بمادة PAM . وتم المعاملة بـ Toxogonin حقناً في الوريد بمعدل ٠,٢٥ ملليجرام بعد ٥ دقائق من الحقن بمادة سلفات الأتروپين . وتكرر هذه العملية كل ساعتين إذا كان ذلك ضرورياً . وعند تعرض الجلد والأغشية المخاطية للمبيد الفوسفوري يمكن إزالة التلوث بالغسيل بالماء والصابون . وإذا تم حقن الحيوان بالمبيد الفوسفوري يلزم أن تجري عملية غسيل معدة بسرعة ، مع تناول الشاركول النشط والمسهلات . وعموماً .. يتم علاج التسمم بالمبيدات الفوسفورية العضوية بوسيلتين هما :

١ - تضاد الأسيتيل كولين Acetylcholine antagonism

وذلك باستخدام الأتروپين والإيزيرين . وهى تقوم بالتأثير على المركبات التى تظهر أعراض Muscarinic (تظهر هذه الأعراض في مناطق الاتصال العصبى للجهاز الباراسمبثاوى ، وتشمل هذه الأعراض انخفاضاً في ضربات القلب والتبول المستمر وسيولة اللعاب) ، بينما تستخدم مادة Pentamethonium ، بالإضافة إلى الأتروپين في علاج التسمم بالمبيدات الفوسفورية العضوية المسببة لأعراض Nicotinic (تظهر هذه الأعراض في مناطق الاتصال العضلى العصبى ، وفي عقد الجهاز الباراسمبثاوى ، وتشمل هذه الأعراض الشلل ، وتكثف الألياف العضلية) .

٢ - استعادة الكولين إستريز Cholin esterase restoration

أظهر كثير من مركبات الأوكسيمات Oximes قدرتها العلاجية ، خصوصاً في المركبات التى تظهر أعراض Nicotinic . ومن هذه الأوكسيمات 2-PAM ، وقد أدى هذا المركب إلى زيادة LD₅₀ للفئران إلى أربعة أضعاف . وإذا استخدمت هذه المركبات مع الأتروپين ، أعطت فاعلية أكبر لمركبات Muscarinic ، Nicotinic ، حيث زادت LD₅₀ لمركب DFD إلى ٢٤ ضعفاً ، كما زادت إلى ١٢٨ ضعف بالنسبة للباراكسون .

خاصةً : مبيدات الكاربامات Carbamate insecticides

مركبات الكاربامات هى إسترات حمض الكرباميك . وتؤثر على الجهاز العصبى ، وعلى القدرة التوصيلية للأعصاب . ويحدث هذا التأثير لقدرتها على تثبيط إنزيم الكولين إستريز ، شأنها في ذلك شأن المبيدات الفوسفورية العضوية . وتأثير مركبات الكاربامات الإبادى على الحشرات من النوع Cholinergic . وهذه المبيدات مثبطات قوية لإنزيم الكولين إستريز ، وقد تؤثر مباشرة على مستقبلات الأسيتيل كولين ، وذلك لشدة الشبه بين تركيب المبيد والأسيتيل كولين .

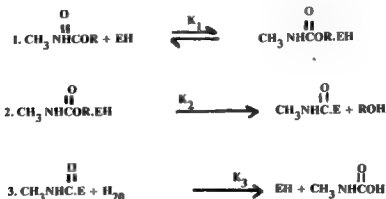


أوجه الاختلاف بين فعل المبيدات الكارباماتية والفوسفورية

- ١ — في حالة المبيدات الفوسفورية نجد أن فسفرة Phosphorylation إنزيم الكولين إستريز يعتبر تفاعلاً غير عكسي ، بينما في حالة المبيدات الكارباماتية ، فإن كريمة Carbamylation الإنزيم تعتبر تفاعلاً عكسياً وذلك بعد حدوث الشلل .
- ٢ — كثير من الحشرات تشفى بعد حدوث الشلل في حالة الكاربامات ، وهي بذلك تشبه البهرثرين ، ويرجع ذلك إلى أن الإنزيمات التي تثبط بفعل المبيد تستعيد نشاطها بعد فترة .
- ٣ — تأثير مبيدات الكاربامات على الأعصاب يحدث نتيجة لتثبيط نشاط الكولين إستريز ، وذلك لارتباط المركب بالموقعين الإستراني والأنيونى للإنزيم ، في حين أن المركبات الفوسفورية العضوية تهاجم الموقع الإستراني فقط ، بينما يعمل الأنيونى على تحديد نوع المواد التي يتفاعل معها الإنزيم .

طريقة فعل مركبات الكاربامات

تشابه ميكانيكية فعل مركبات الكاربامات مع إنزيم الكولين إستريز إلى حد كبير خطوات التحلل المائى للأسيتيل كولين (ثلاث مراحل) .



وقد وجد أن سرعة سمية ميديات الكاربامات تتوقف على محصلة عاملين ، أحدهما هو نشاط المييد في تثبيط الإنزيم ، والآخر هو هدم المييد بفعل إنزيمات مختلفة داخل جسم الحشرة Carbamate esterases ، ولذا تضاف المنشطات Synergists لهذه المجموعة من المركبات ، مثل البرونيل بيونكسيد ، والبرويل أيسوم ، بفرض وقف هدم المييد داخل جسم الحشرة ، أى إبطال مفعول نظام فقد السمية . ومن الجدير بالذكر أن ميديات الكاربامات تختلف عن الإيزيرين Eserine ، رغم إنتهما إلى نفس المجموعة في حين أن الإيزيرين يثبط فقط إنزيم الكولين إستريز ، بينما نجد أن ميديات الكاربامات لها صفة تثبيط أليستريزات الحشرة . ويرجع ضعف النشاط الإبادة لمركب الإيزيرين داخل جسم الحشرة إلى سرعة هدم المركب في الحشرة ، وعليه .. فإن صفة التثبيط للنشاط الإنزيمى لا تؤدي دائماً إلى موت الحشرة . ولكن يكون المركب الكارباماتى ساما للحشرة فيجب ألا تكون عليه شحنة كهربائية ، وإلا ما استطاع أن ينفذ خلال الغلاف المحيط بالأعصاب ، مثله في ذلك مثل الميديات الفوسفورية العضوية .

وتنفذ الميديات الكارباماتية سريعاً داخل جسم الحشرة ، حيث ينفذ ما بين ٤٠ — ٨٠٪ عند المعاملة القمية للمييد بجمعة مقدارها ١ ميكروجرام لكل ذبابة منزلية ، ويتم النفاذ خلال ٤ — ٨ ساعات . وتحدث عملية هدم المركب الكارباماتى بطريقتين :

- ١ — هيدروكسلة حلقة arly ، أو مجموعة N-CH₃
- ٢ — التحلل المائى Hydrolysis للرابطة الإسترية

Mammalian-toxicity of carbamates

سمية ميديات الكاربامات للثدييات

تتراوح السمية الحادة لمركبات الكاربامات من مرتفعة في بعض المركبات ، مثل Aldicarb إلى منخفضة ، مثل Carbaryl . وعموماً.. فقد وجد أنه عند تغذية الفئران على مركب البيرولان بمعدل ١٠ — ٢٠ ملليجرام/كجم أدى إلى تحلل الدهون داخل الجسم ، كما تحللت أنسجة الكلية ، وذلك بعد شهر من المعاملة . وقد وجد أن LD₅₀ عن طريق الجلد أقل منها عن طريق الفم . ويعتبر مركب السيفين آمن الاستعمال خلال الجلد ، ومتوسط السمية عن طريق الفم ، وذلك بالمقارنة بغيره من الميديات الأخرى . ويعتبر مركب الأنروين مادة ممانعة للتسمم . وتظهر أعراض التسمم بميديات الكاربامات ، وهى من نوع Cholinergic ، على النحو التالى :

- ١ — التدميع lachrymation
- ٢ — سيلولة اللعاب Salivation
- ٣ — انقباض حدقة العين Myosis
- ٤ — الارتجافات Convulsions
- ٥ — الموت Death

وفيما يلي جدول (٤-٤) يوضح LD₅₀ لبعض مبيدات الكاربامات عند معاملة الفئران فمياً ، وعن طريق الجلد .

جدول (٤ - ٤) : قيم LD₅₀ لبعض مبيدات الكاربامات عند معاملة الفئران عنفاً وعن طريق الجلد .

المبيد	الجرعة القمية الحادة LD ₅₀ مللجم/كجم	الجرعة الجلدية الحادة LD ₅₀ مللجم/كجم
aldicarb	٩٣ , مللجم/كجم	٥ مللجم/كجم
Baygon	٩٠ — ١٢٨	٨٠٠ — ١٠٠٠
Carbariy	٨٥٠	٤٠٠٠
isoprocab	٤٠٣ — ٤٨٥	٥٠٠
Oxamyl	٥,٤	٧١٠ (الأرنب)
Mesuroi	١٠٠	٣٥٠ — ٤٠٠
Methomyl	١٧ — ٢٤	٥٠٠٠ (الأرنب)
Pirimicarb	١٤٧	—

الفصل الخامس

التأثير السمي العصبي المتأخر لبعض المبيدات الفوسفورية العضوية

أولاً : مقدمة .

ثانياً : العوامل التي تؤخذ في الاعتبار عند دراسة التأثير السمي العصبي المتأخر في
الحيوان

ثالثاً : هستولوجيا التأثير السمي العصبي المتأخر في الدجاج

رابعاً : العلاقة بين التركيب الكيميائي والتأثير السام المتأخر

خامساً : تقنيات الفعل العصبي السام للمبيدات الفوسفورية العضوية

سادساً : التأثير السمي العصبي للمركبات الفوسفورية العضوية في الانسان

الفصل الخامس

التأثير السمي العصبي المتأخر لبعض

المبيدات الفوسفورية العضوية

Delayed neurotoxic effects of some organophosphorus compounds

أولاً : مقدمة

بذلت محاولات عديدة للكشف عن طرق أخرى للتأثير السام للمبيدات الفوسفورية بخلاف مناهضتها لفعل ونشاط إنزيم الكولين إسترز ، فقام العالم Mounter وزملاؤه عام ١٩٥٧ بمحاولة دراسة أثر المبيدات الفوسفورية على إيقاف نشاط الترسين ، والكيموترسين ، والإليستريزات ، بينادرس Greig & Holland عام ١٩٤٩ أثرها في انتقال الأيونات عبر الغشاء ، وباستثناء حالة واحدة اتضح أن هذه لا تمثل أى طريق فعلى من الناحية الفسيولوجية . ويمكن لبعض المركبات أن تحدث تأثيرات عصبية سامة في الإنسان وربما استمر هذا الأثر طويلاً long lasting ، ويمثل ذلك في حدوث شلل نتيجة لارتخاء عضلات الأطراف الأمامية والخلفية ، مصحوباً بتحلل Degeneration أغلفة المايلين Myelin sheaths ، والمحاور الخاصة بالحلل العصبي ، والأعصاب الوركية Sciatic ، والنخاع Medulla .

نبذة تاريخية

منذ عام ١٨٩٦ حتى الآن ظهرت حوالي ٤٠ ألف حالة تسمم عصبي في الإنسان نتيجة تعرضه لمركبات Triaryl phosphates . ولقد سجل أول ٦ حالات عام ١٨٩٦ بعد أن عولج ٤١ شخصاً مصابين بالسل الرئوي بمادة Phosphoreosote ، ثم ظهرت ٥٠ حالة أخرى لنفس السبب ، ثم حدثت الكارثة عام ١٩٣٠ بظهور أعراض الشلل على الآلاف في جنوب أمريكا عند تناول بعض الأصناف المختلفة من الزعجيل الوارد من جاميكا ، بالرغم من تحريمه . ونظراً للحاجة لهذه المستخلصات كمشروبات مفضلة ، فقد أضيفت بعض المواد الشبيهة بالزيوت لتعطى نفس الأثر ، ونتيجة لذلك انخفضت حالات التسمم بما لا يقل عن ٢٠ ألف حالة . ولقد كشف Smith ومعاونوه أن الشلل يرجع إلى وجود مادة Triorthocresyl phosphate (Tocp) . ولقد أدى هذا الكشف إلى إثبات أن التسمم مع phospho creosote يرجع إلى احتواء هذه المادة على Tocp كشوائب .

وفي عام ١٩٣١ أشار TerBreak إلى حدوث ٤٠ حالة في هولندا نتيجة لاستخدام مستخلص البقدونس كمادة مجهزة Abortifacient . ولقد ظهرت ٥٠ حالة أخرى خلال ١٩٣٢ في ألمانيا وفرنسا وسويسرا ويوغوسلافيا ، وكان السبب هو مادة Tcop ، أما سبب استخدامه ، فمزال غير معروف ، حيث إن خواص هذه المادة غير مقبولة ، كما أن لونها ورائحتها كريهة . وفي الفترة بين عام ١٩٣٦ — ١٩٤٠ ظهرت حالات تسمم عرضية وفجائية نتيجة لإضافة Tricresyl phosphate (Tcp) للزيوت التي تستخدم في الأكل ، ولقد تسمم ٤٠ شخصاً في ناتانيا لتناولهم أكل به زيت فول صويا يحتوي على ٠,٤ % Tcop ، ولقد ظهر على الضحايا شلل في الأعصاب المحركة لليد والأقدام .

ولقد أصبح من الشائع استخدام الزيوت المعدنية المحتوية على نسبة من Tcp كزيوت للطهو في ألمانيا منذ عام ١٩٣٩ — ١٩٤٥ (خلال الحرب العالمية الثانية) ، كما استخدمت زيوت الماكينات بالرغم من احتوائها على نسبة عالية من ال Tcp ، ولذا فإن الأعداد الحقيقية لحالات التسمم غير معروفة بالصسط ، ولكن ليس هناك شك أنها كانت أرقاماً مخفية ، مما دعا لإيقاف استخدام هذه الزيوت ، ولقد قلت حالات الشلل بدرجة كبيرة عندما شاع استخدام زيوت الخضر والدهون في طهو الطعام ، وظهرت حالات شلل على ١١ شخصاً في مدينة « ديربان » عام ١٩٥٥ عندما شرب الضحايا ماء مخزن في براميل أخذت من أحد مصانع البويات المحتوية على آثار من ال Tcp . وحديثاً ظهرت حالات تسمم على ١٠,٠٠٠ شخص في أفريقيا الشمالية نتيجة لانتشار استخدام مخلوط من زيت الزيتون وزيت التشجيم ، واحتوى الأخير على كمية من ال Tcp .

ومادة ال Tcp ذات أهمية كبيرة في مصانع البلاستيك ، خاصة عند تجهيز البولي فينيل كلوريد . وحيث إنها تذوب بسهولة في المذيبات الدهنية ، فإنها تنص عند تناولها باليد دون اتخاذ الاحتياطات اللازمة ، أو عند تداول المنتج النهائي المحتوي عليها . ولقد ظهرت حالة تسمم عرضية عام ١٩٥١ عند تسمم رجل وامرأة بعد استخدام بعض المركبات الفوسفورية المستخدمة كمبيدات حشرية ، مثل الميافوكس الذي يمتاز بشدة فاعليته على الحشرات وقلة سميته على الثدييات . وتختلف طبيعة التسمم عما يحدث مع ال Tcp ، حيث تظهر أعراض مناهضة إنزيم الكولين إستريز (Anti-ChE) قبل حدوث الشلل .

وحديثاً ظهر ما يعرف بالتأثير السمي العصبي المتأخر (DNTE) Delayed neurotoxic effects في الإنسان وبعض الثدييات والدجاج وغيره من الأنواع . والضرر الأولي لا يتمثل في انهيار أغلفة المييل Demyelination ، ولكن يحدث نتيجة لظهور محاور عصبية طويلة Long axon ، ولا تظهر الأعراض حتى بعد ١٠ — ١٥ يوماً من المعاملة عند التعرض لجرعة واحدة من المركبات الفوسفورية مثل ال DEP . وليس من الضروري أن تتمتع المركبات التي تؤثر على الأعصاب بالقدرة على مناهضة إنزيم الكولين إستريز ، ولكنها قد تكون مبططات للعديد من الإستريزات ، أو تتحول داخل جسم الكائن إلى مبططات ، بينما تفشل في ذلك خارج جسم الكائن الحي . ولقد ثبت اشتراك العديد من الإنزيمات كمواضع للتأثير العصبي السام للمبيدات الفوسفورية العضوية ، فلقد اقترح Johnson عام ١٩٦٩ أن جزءاً من الجرعة التي تناولها الكائن من مركب DFP يرتبط بروابط تعاونية

في الداخل مع مواضع ومركبات معينة في المخ والحبل العنقي مسبباً أضراراً للضرر ، واستنتج أن المركبات المتخصصة الداخلية هي البروتين المحتل وجوده في المخ بتركيزات تقارب إنزيم AChE . ولقد ثبت أن هذا الموضع قادر على الارتباط بال DFP في الخارج في عينات المخ التي أخذت من الدجاج العادي ، أو تلك التي عوملت بمثبطات من النوع الفسفوري التي لا تحدث التأثير السمي العصبي .

وتحدث المبيدات الفوسفورية العضوية القادرة على إظهار الفعل العصبي السام المتأخر (DNTE) في الدجاج فسفرة لبعض المواضع المتخصصة في المخ بعد أخذ السم مباشرة ، فلقد لاحظ Johnson عام ١٩٦٩ إمكان إيقاف الفسفرة Phosphorylation لمواضع متخصصة بواسطة الـ DFP في الخارج إذا ما أضيف الفينايثيل فينابل أسيتات (PPA) من البداية . ولقد ظهرت قدرة الإنزيمات الموجودة بكميات صغيرة في مخ الدجاج على تحليل الـ PPA في الخارج ، وتختلف طبيعتها عن الإنزيمات الأخرى ، حيث تثبط بدرجة بسيطة في الخارج عند إضافة TEPP والبارالوكسون بتركيزات أعلى من ٦٤ ميكروجرام ، بالإنزيمات الأخرى ، ولكنها تثبط تماماً عند إضافة ٦ ميكروجرام DFP ، و ١٢٨ ميكروجرام ميفوكس . ويمكن أن تثبط في الداخل بواسطة الجرعات الفعالة من المركبات الفوسفورية العضوية ، ولا يحدث ذلك مع الجرعات العالية من المواد غير العصبية . ولقد ثبت أن الموضع الفعال لهذا الإنزيم هو الموضع المفسر المرتبط بالسمية المتأخرة ، ولقد أطلق عليه الاسم

Neurotoxic esterase

ولقد أشار Albert & Sterns عام ١٩٧٤ إلى عدم حدوث التأثير العصبي المتأخر في الدجاج الذي تعرض لمبيد الدايكلوروفوس . ويؤدي إحلال مجموعة ميثايل واحدة بمجموعة إيثايل ، أو أيزوبروبايل ، أو فينيل ، أو كلوروايثايل في الكيماويات إلى إظهار أو حدوث حالة التسمم العصبي Neurotoxic ، ويحدث الشلل المتأخر Delayed paralysis في معظم التركيبات التي بها مجموعتان كـ كل حتى عندما تستخدم بجرعات أقل من السامة .

ولقد وجد Johnson عام ١٩٧٤ أنه مع المبيدات الفوسفورية العضوية ذات التركيب (Ro)2 P.O.X ، والفوسفونات POX (PO) R ، والعديد من الفوسفينات R₂ P.O.X يتم تثبيط بعض الإستراتزات التي لها علاقة بالسمية العصبية ، خاصة تلك التي تحلل الـ PPA في الخارج ، ولكنها لا تحدث التأثير السام العصبي المتأخر ، حتى لو تكررت معاملة الدجاج بها لأكثر من مرة . كما وجد هذا العالم أن المعاملة المسبقة Prior administration للدجاج بالفوسفينات تعمل على حمايته من ظهور التأثير المتأخر العديد من المبيدات الفوسفورية . وتأتي هذه الحماية من أن حوالي ٧٠٪ من الإنزيم تصبح مرة أخرى قادرة على الاشتراك في عمليات الفسفرة . وفي هذا الخصوص . فإن الفوسفينات تسلك نفس سلوك الكاربامات ، وكذا السلفونيل فلوريد وهي مثبطات للإنزيمات الخاصة بالتأثير السمي العصبي المتأخر . ولقد اقترح أن ظهور حالة التأثير العصبي المتأخر يتطلب تحليل واحدة من روابط إسترات الفوسفوريل الباقية حتى تنتج مجموعة من Mono substituted

phosphoric acid مرتبطة بالبروتين . ولا تظهر هذه المجموعة بعد التثبيط بواسطة الفوسفينات أو الكاربامات أو إستر السلفونات . ويعتقد أن هذه المجموعة المشحونة مسئولة عن إحداث خلل في عملية التمثيل ، مما يؤدي إلى ظهور محاور الخلايا العصبية الطويلة .

وحدثاً أعلن Johnson ١٩٧٥ أن الإستراز المستول عن التأثير المتأخر هو واحد من مجموعة الإسترازات المقاومة لفعل البارالوكسون في مخ الدجاج . وليس لهذه الإسترازات أى تأثير فسيولوجى ، حيث يقوم البروتين الكلى بالمساعدة في فسفرة الموضع الإسترازى ، ومن ثم تحدث الاستعادة التلقائية لنشاط الإستراز المثبط .

ثانياً : العوامل التي تؤخذ في الاعتبار عند دراسة التأثير السمي العصبي المتأخر في الحيوانات

Species differences

١ - الاختلاف بين الأنواع

مما لاشك فيه أن محاولة إحداث التأثير السام العصبي المتأخر في الحيوانات عملية معقدة ، نظراً لوجود اختلافات مؤكدة بين الأنواع . والأعراض التي تحدث للإنسان يمكن أن تظهر فقط في الدجاج والقطط . ولقد تأكد الاختلاف بين الأنواع عند دراسة مادة Toep بواسطة Smith ومعاوليه عام ١٩٣٢ ، وعلى سبيل المثال .. فإن استجابة القوارض غير متماثلة . ولم تحدث أعراض التسمم العصبي في الفئران البيضاء ، حتى مع الجرعات العالية ، بينما حدثت عملية تنشيط في الجهاز العصبي المركزي ، ثم شلل مراكز التنفس بعد ٦-٨ ساعة مع الأرباب وخنزير غينيا . وهذه التأثيرات لم تؤد إلى حدوث شلل جزئى في الأطراف الخلفية للقرد ، ولكنها استمرت لمدة بسيطة ، بينما ظهرت في العجول والكلاب وأعراض مماثلة تماماً لما حدث في الإنسان . ويتم امتصاص مادة Toep من القناة الهضمية للكلاب بصعوبة بالغة ، ومن ثم .. فليس من السهل إحداث التأثير السام العصبي خلال هذا الطريق ، ولكن بعد حقن المادة تحت الجلد أو بين العضلات حدث شلل نتيجة لارتفاع الأطراف الخلفية ، وذلك بعد فترة طويلة تراوحت بين ٤ - ٦ أسابيع .

وهذا يماثل ما حدث عندنا في مصر ، أو ما يعرف بحادثة قطور kotour accident (بلدة قطور تتبع محافظة الغربية) ، حيث حدثت حالات تسمم كثيرة في المواشى والإنسان عندما استخدم الميد الفوسفورى المسمى الفوسفيل على نطاق واسع رشاً بالطائرات لمكافحة دودة ورق القطن وديدان اللوز (عام ١٩٧١) ، ولم تظهر أى أعراض تسمم أثناء الرش ، اللهم إلا حالات بسيطة ناتجة عن الإهمال وعدم اتخاذ الاحتياطات الكافية ، وكذا نفوق الحيوانات التي تغذت على الحشائش الموجودة في حقول القطن المرشوشة ، أو التي شربت مياهاً ملوثة أثناء أو بعد الرش مباشرة ، كما تسمم الناس عند تناول غذاء ملوث بالميد ، أو شرب مياه من الترع الملوثة ، بالإضافة إلى حالات إجهاض للعديد من الحيوانات . ولم تظهر الأعراض الخطيرة بالأعداد الكبيرة إلا بعد حوالى شهر أو شهرين من المعاملة ، وبدأت في الخامس والأبفر ، حيث حدث شلل في النصف الخلفى ، مما جعل الحيوانات غير قادرة على الحركة . ومن الغريب أن شهيتها في تناول الطعام لم تتأثر ، ثم حدثت الوفاة

بعد فترة اختلقت باختلاف الأنواع ، وبمقدار تعرض الحيوانات للمبيد ، وكانت كارثة تكرر حدوثها بعد ذلك في أماكن عديدة ، مثل : الفيوم ، وبني سويف ، وبعض محافظات الصعيد الأخرى ، بالرغم من عدم التوصية باستخدام المبيد فيها . وتضاربت التفسيرات عن أسباب حدوث الظاهرة . وفي خلال هذه الفترة عوملت حقول الأرز المجاورة للقطن بالمبيد الفطرى المبتوزان Hinosan لمكافحة الفطر المسبب للفحة في الأرز ، وحاول البعض إرجاع حالات التسمم لهذا المبيد الفطرى . كما حاول البعض إرجاع حالات التسمم لبعض الأمراض الفيرسية ، وكانت مشكلة بحق خسرت الدولة بسببها ملايين من الجنيهات ، وجزءاً لا يستهان به من ثروتنا الحيوانية .

وقد شكلت كثير من الفرق البحثية ، حيث أخذ العديد من العينات من الحيوانات المشلولة والناقة ، وتلك التى ظهرت عليها أول مراحل التسمم ، وكذا عينات من اللبن والبول والبراز ، ومن نباتات القطن ومياه الترع والمصارف المحاورة والتربة . وأجرى العديد من التجارب العملية والحقلية ، وقامت كلية الزراعة — جامعة القاهرة — بالتعاون مع وزارة الزراعة والمعمل المركزى للمبيدات في عمل تجربة ميدانية كبيرة عن طريق وضع الفوسفيل مع أعلاف الجاموس والبقر بجرعات غير ممتدة ، وتدرجت حتى وصلت للحدود السامة ، وتم تتبع ما يحدث في الحيوانات من تغير في الوزن والشهية وإدرار اللبن ، وما يحدث ظاهرياً ، وأخذت عينات من اللحم واللبن والبول وحللت كيميائياً بالطرق الكروماتوجرافية الغازية المتناهية الدقة ، كما عملت قطاعات هستولوجية لمحاولة تحديد المواضع التى تأثرت ، خاصة في الجهاز العصبى ، كما قدر نشاط إنزيم الكولين إستريز وغيره من الإستراتازات على فترات منتظمة من المعاملة ، وسارت هذه التجربة في خط متواز مع العينات التى أخذت من قطور .

وثبت بالدليل القاطع حدوث ما أطلق عليه التحلل الميلينى Demyelination ، وهو حدوث انهيار وتحلل الميلين في الغشاء العصبى ، كما أثبتت الدراسة التى قامت بها كلية الزراعة — جامعة الاسكندرية في ذلك الوقت حدوث هذه الظاهرة على الدجاج . ومن الغريب أن هذا المبيد لم يسجل في أمريكا نفسها (بلد المنشأ) ، وكانت حالات التسمم أكثر في الجاموس عن البقر ، وكذلك في الإناث عن الذكور . ولقد أصدرت وزارة الزراعة المصرية قراراً بمنع استخدام هذا المبيد على الإطلاق .

٢ - تأثير العمر على الحساسية للشلل المتأخر

Effect on age upon the susceptibility to paralysis

عمر الحيوان أو الإنسان أو الطائر من أهم العوامل التى تؤثر على ظهور واستمرار حدوث التأثير السمى العصبى المتأخر . والشلل لا يمكن إحداثه في الدجاج الصغير ، حيث سبب ميد الميافوكس الشلل والقتل في الدجاج (عمر ستين) بجرعة فمية مقدارها ٤٠ ملليجرام/كيلو جرام . وعندما أعطيت هذه الجرعة لطيور (عمر سنة واحدة) لم يظهر التأثير المتأخر ، بينما لو أعطيت جرعة عن طريق الحقن تحت الجلد لظهرت الأعراض . وتعتبر جرعة قدرها واحد ملليجرام/كيلو جرام من مادة diisopropyl phosphoro fluoridate (DFP) كافية لإحداث الشلل في الدجاج البالغ ، ولكنها فشلت في

إحداث الشلل في الدجاج عند إعطائه هذه الجرعة بالتتابع عشر مرات أسبوعياً . ولقد استنتج Barnes وجود عمر حرج عنده يكون الطائر حساساً . ولقد وجد أنه يتراوح بين ٥٥ — ٧٠ يوماً في حالة المادتين DFP والـ Tccp .

وفي التجارب الخاصة بالتأثير المستخدم يستخدم الدجاج كحيوان تجارب ، نظراً لسهولة الحصول عليه ، وظهور الأعراض بوضوح — كما يمكن استخدام القطة .

ثالثاً : هستولوجيا التأثير السمي العصبي المتأخر في الدجاج

The general character of the lesion

١ — المظاهر العامة للضرر

تحدث ظاهرة الـ Demyelination عاقدة ودائماً في الأعصاب الوركية والحبل العصبي والنخاع في الدجاج المسمم ، ونادراً ما تحدث هذه التغيرات إلا بعد اكتمال ظهور الأعراض المرضية التقليدية . وهذه الظاهرة تعني زيادة فقد المييلين في المحور العصبي المحطم . وهذا الأثر يماثل ما يحدث عند نقص الثيامين في الدجاج ، حيث يتحطم المحور نتيجة لهذا . ومن المهم الآن أن نتحدث ما إذا كانت المييلات الفوسفورية تؤثر على الخلايا نفسها ، وهنا نطلق عليها Cytotoxic ، أو إذا كانت تحدث التسمم نتيجة لتداخلها مع عمليات تخمير الميالين Myelin metabolism .

Axonal degeneration

٢ — تحلل المحاور العصبية

تتحلل المحاور العصبية بدرجات متفاوتة بعد ٨ — ١٠ أيام من حدوث التسمم ، حيث تصبح المحاور في صورة حلقات متورمة ، ثم تتحلل إلى حبيبات دقيقة . وهذه التغيرات تظهر في نفس الوقت الذي يحدث في الميالين . وعند هذه المرحلة تنتج المحاور وتتحرز في صورة شرائح أو صفائح أو ندب . ويحدث التحلل في الألياف العصبية بدرجة أشد عنه في حالة أجسام الخلايا العصبية . وقد أثبتت الدراسات على الحبل العصبي والمنع عدم اكتمال وغسل في أسطوانة المحاور العصبية ، وذلك في جميع المناطق المغلفة بالغمد المييليني .

Cellular changes

٣ — التغيرات الخلوية

ليست هناك دلائل قاطعة على ظهور خلايا شوان Schwann خلال الأسبوع الأول من التسمم ، ولكن بعد تأثر المحور وأغلفة الميالين ، فإن الخلايا الخاصة بالألياف التي أضيرت تبدأ في الظهور وتصبح واضحة ، كما تظهر الخلايا الملتهمة الكبيرة في هذه الألياف بعد ١٢ — ١٤ يوماً ، بينما لا تظهر الخلايا الرغوة Foam حتى اليوم العشرين .

وعند فحص الحبل الشوكي حتى ٣٥ يوماً من التسمم لا يظهر أى تغير في الخلايا العصبية . أما جهاز جولجي ، فلا يحدث له تحطيم حتى ٣ أسابيع من التسمم . والخلايا الوحيدة التي أضيرت

وثبت ضررها باضطراب وانتظام هي خلايا القرن الأمامي في المنطقة القطنية الخاصة بالحبل الشوكي ، وهذا يؤدي إلى حدوث ظاهرة تحلل الكروماتين Chrmatolysis التي تبدأ في الأطراف ، ثم تنتج للدخل .

رابعاً : العلاقة بين التركيب الكيميائي والتأثير السام المتأخر

The relation between chemical strucure and delayed neurotoxicity

General

٩ - نظرة عامة

يعتبر التأثير العصبي المتأخر (DNTE) من الصفات المميزة للمركبات الفوسفورية العضوية . وهناك نوعان من المركبات التي تحدث هذا الأثر السام ، وهي :

بعض التراى أريل فوسفات التي تكون فعالة بتركيزات من ٥٠ - ٢٠٠٠ ملليجرام / كيلو جرام .

بعض المركبات الفوسفورية العضوية الألكيلية ، وهي شديدة الفعل عند تركيزات من ٠,٥ - ٢,٥ ملليجرام/كيلو جرام .

والمجموعة الأولى (التراى أريل فوسفات) تحدث تسمماً حاداً بسيطاً عند التركيزات التي تسبب الشلل ، هنا إن حدث أساساً . ولا تظهر الأعراض الأولى للتسمم لعدة أيام . ويحدث تثبيط لنشاط الكولين إستريز CHE في الدم والمخ .. وغيره داخل جسم الكائن الحي ، وتشابه في سلوكها الـ TOCP .

أما المركبات الفوسفورية الألكيلية ، فتعتبر مثبطات قوية لـ CHE في داخل وخارج جسم الكائن الحي ، حيث إن المعاملة بهذه المواد تعطي تسمماً حاداً له نفس مظاهر تسمم الكولين إستريز ، والذي يمكن التغلب عليه والحد من خطورته بواسطة الأوكسيمات والأثرويين ، وهنا تمر فترة بدون أى أعراض سامة ، يحدث اضطراب في ظهور الضرر والشلل .

وإثبات حدوث التأثير المتأخر (DNTE) مع المركبات الألكيلية أكثر صعوبة من المركبات الثلاثية الأريل ، ففي الأولى تتسوى الجرعات التي تحدث الشلل مع تلك التي تحدث الموت . والأمر الشائع أن الجرعة القاتلة أقل من الجرعة المحدثة للشلل ، وهنا .. ومع هذه المركبات ، فإن التأثير السام يحدث بكمية غير قاتلة بعد فترة معينة ، أو في الحيوانات التي تمت حمايتها بإعطائها مواد وقائية Prphylactic ahents ، مثل : الأوكسيم والأثرويين .

٢ - التسمم بواسطة الفوسفات الثلاثي الأريل

Neurotoxicity of the triaryl phosphate

ليس كل الفوسفات الثلاثي الأريل سموماً عصبية ، وبالرغم من عدم وجود أبحاث مكثفة لإلقاء الضوء على العلاقة بين التركيب الكيميائي والتأثير كسموم عصبية ، فقد وضعت بعض العلاقات الشاملة والعامية ، كما سيتضح من الجدول التالي (٥ - ١) .

ومن هذه الدراسة يتضح أنه من بين السبعة مشتقات المتأثلة ثبت أن اثنين منها تحدث التسمم العصبي ، وهما : TOCP ، و TEPP . ويختلف مظهر التسمم بال TEPP عن TOCP . ومن الجدول يتضح أيضاً أن المركبات الفعالة الأخرى تتحوى على إحلال في الوضع أورثو . ولم يثبت أن زيادة الإحلال في الوضع أورثو تزيد من التأثير العصبي السام ، بينما ثبت حدوث العكس ، أي أنها تقلل التأثير السام العصبي . ولقد أشار Henschler عام ١٩٥٨ إلى أن الإستر الأحادي (mono-O-ester) أكثر سمية من الإستر الثنائي ، وهذا أكثر سمية من الإستر الثلاثي . ولم يثبت حدوث ذلك مع مشتقات التولويل الأوكسيجينية (o-tolyl) ، ولكن ذلك أكثر احتمالاً مع (O-ethyl) وال (O-n-propyl) . ومن ناحية أخرى .. فإن تكرار الإحلال في الوضع أورثو على نفس الحلقة كما في مشتقات الـ Xylenyl قد أدى إلى اختفاء تام لظاهرة التسمم العصبي ، فقد ثبت أن مادة Trixylenyl phosphate لا تحدث هذا الأثر إلا إذا استخدمت بجرعات حوالى ١ جرام/كيلو جرام .

وهناك حالتان استثنائيتان ، وهما الـ TPEPP ، والـ TPP حيث كان سلوكهما غير متماثل من الناحية المرضية أو المستولوجية . أما بقية المركبات di-o-n-propyl phenyl p-methyl phenyl phosphates ، فهي فعالة فقط عند التركيزات العالية جداً . ولو أن هناك شكاً كبيراً في فعاليتها ، نظراً لأن تنقية العينات لم يكن كافياً .

٣ - العلاقة بين التركيب والسمية في مركبات الفوسفور العضوية الألكيلية

Structure and neurotoxic activity amongst alkyl organophosphates

درست هذه المركبات بطريقة منظمة أكثر من الفوسفات الثلاثية الأريل . وهى مركبات سامة بتركيزات بسيطة جداً ، ولذا فإن المعاملة الوقائية باستخدام ١٠٠ ملليجرام/ كيلو جرام من المادة 2-hydroxy amino methyl- N-methyl pyridinium methane sulphonate + ١ ملليجرام / كيلو جرام من سلفات الأثروبين تعتبر طريقة مناسبة لاختيار هذه المركبات . والجدولان رقماً (٥ - ٢ ، ٥ - ٣) يوضحان العلاقة بين التركيب والفعل السام كمركبات سامة عصبية .

Active Compounds

(أ) المركبات الفعالة

جدول (٥ - ٧) : علاقة التركيب في المركبات الفعالة والتسمم العصبي المتأخر .

نوع المركب	١ى	٢ى	الجرعة الدنيا التى تحدث الكساح مللجم/كجم
فوسفورو فلوريدات	ك يد٣	ك يد٣	٣٠
فل أ فو أر ١ فو	ك يد٣	ك يد٣	٧٥
	ك يد٣	ك يد٣	٢٥
	ك يد٣	أيزو — ك يد٣	٣
	ك يد٣	ك يد٣	٥
	أيزو — ك يد٣	أيزو ك يد٣	١٥
	ك يد٣	ك يد٣	١٥
	ك يد٣	ك يد٣	٢٥
	٢٠ ك يد٣	٢٠ ك يد٣	٢٥
ك يد٣ (الخلقى)	ك يد٣	(الخلقى)	٢٥
	ك يد٣	ن — ك يد٣	١—
فوسفونو فلوريدات	أيزو — ك يد٣	ك يد٣	١—
أر ١ فل فو ٢	أيزو — ك يد٣	ك يد٣	١—
	ك يد٣	أيزو — ك يد٣	٥—
	ك يد٣	ك يد٣	٣—
أيزو —	ك يد٣	ك يد٣	٣—
فوسفورو فلوريدو	ك يد٣	ك يد٣	٥—
ثيونات	ك يد٣	ك يد٣	٥—
كب فل فور أر ١ أر ٢			
١ر	٢ر	الجرعة الدنيا م/جم	
أيزو — ك يد٣	أيزو — ك يد٣	ن ٣—	مركبات متنوعة
ك يد٣	فل (ك يد٣) ن	٥—	س أ فو أر ١ ر

Inactive compounds

(ب) المركبات غير الفعالة

جدول (٥ - ٣) : علاقة التركيب في المركبات الغير فعالة والتسمم العصبي المتأخر .

نوع المركب	١د	٢د	٣د	الجرعة القصرى ملغم/كجم
مركبات متنوعة من نوع الفوسفور وفلوريدات ، حيث يتم إحلال الفلور بالتاميع الأخرى أ س فور أ ر ٢	ك٢يد٥ ك٢يد٥ ك٢يد٥ ن - ك٢يد٥ أك يفس أيزو - ك٢يد٥ ن - ك٢يد٥ أيزو - ك٢يد٥ ك٢يد٥	ك٢يد٥ ك٢يد٥ ك٢يد٥ ك٢يد٥ أيزو - ك٢يد٥ كل كل ك٢يد٥ ك٢يد٥ ك٢يد٥ أك يفس	كل سيانو ك٢يد٥ يدن ك٢يد٥ ك٢يد٥ ك٢يد٥ ك٢يد٥ ك٢يد٥ ك٢يد٥	١٠٠ ٥٠ ١٠ ١٠ ٥٠ ٢٠ ٢٠ ٥٠
فوسفونو فلوريدات أغل فور ١ د ٢	ك٢يد٥ ن - ك٢يد٥ أيزو - ك٢يد٥ ن - ك٢يد٥	ك٢يد٥ ن - ك٢يد٥ أيزو - ك٢يد٥ ن - ك٢يد٥	ك٢يد٥ ن - ك٢يد٥ أيزو - ك٢يد٥ ن - ك٢يد٥	٥ ٥ ٥ ٢,٥
بيرو فوسفونات ر ١ أ ١ د ١ د ٢ فو - أ - فو	ك٢يد٥ ك٢يد٥ ن - ك٢يد٥ ك٢يد٥ أيزو - ك٢يد٥ ك٢يد٥	ك٢يد٥ ك٢يد٥ ك٢يد٥ ك٢يد٥ ك٢يد٥ ك٢يد٥	ك٢يد٥ ك٢يد٥ ن - ك٢يد٥ ك٢يد٥ أيزو - ك٢يد٥ ك٢يد٥	ك٢يد٥ ك٢يد٥ ك٢يد٥ ك٢يد٥ ك٢يد٥ ك٢يد٥

كما هو واضح من هذه الجداول ، فقد تم اختبار العديد من المركبات التابعة
لـ phospho-Fluoridates ، وكذا كثير من المركبات القريبة منها . ويتضح أيضاً أن هذه الإحلات
الموجودة في جدول (٥ - ٤) لم تؤثر على حدوث التأثير السام العصبي ، ولا على مكان حدوثه ،
ولا على شدته ، ولكنها تشير إلى إمكانية استخدام الجرعات القاتلة عدة مرات . ويعتبر ذلك من أهم
العوامل المحددة لما يعرف بالاستجابة السلبية Negative response . وبناء على ذلك .. يمكن وضع تعميم
أو تصور عام للعلاقة بين التركيب الكيميائي والفعل العصبي السام على النحو التالى :

١ - جميع المركبات الفوسفورية العضوية الألكيلية التى أحدثت تأثيراً عصبياً ساماً تحتوي على
الفلورين ، وليست جميع المركبات المحتوية على هذه الذرة الفعالة ونشطة في هذا

الخصوص .

٢ — طبيعة مجاميع الألكيل المرتبطة بالإستر الأكسجيني ، أو المرتبطة مباشرة مع ذرة الفوسفور في المركبات phosphoro and phosphates fluoridates ليس لها دور حرج ، كما يتضح من الجدول (٥ - ٤) .

جدول (٥ - ٤) : تأثير مجاميع الألكيل على الفعل السمي العصبي المتأخر .

نوع المركب	الاصهارات (٢)	نوع المركب	الاصهارات	الترتيب (١)
ألفا ألفا ثنائي فوسفور	١١	ألفا ألفا ثنائي فوسفور	٩	صفر
ألفا ألفا ثنائي فوسفور	٥	ألفا ألفا ثنائي فوسفور	٥	صفر
ألفا ألفا ثنائي فوسفور	١	ألفا ألفا ثنائي فوسفور	٣	صفر
ألفا ألفا ثنائي فوسفور	٤	ألفا ألفا ثنائي فوسفور	٤	صفر
ألفا ألفا ثنائي فوسفور	٦	ألفا ألفا ثنائي فوسفور	٦	صفر

٣ — لا بد من وجود إستر أكسجيني واحد ، وقد يميز عدمسمية مركبات Phoshinic fluorides إلى هذا السبب ، ورمزها كما يلي :

ألفا ألفا ثنائي فوسفور

٤ — احتمال إحلال الإستر الأكسجيني تحت ظروف معينة بمجموعة أمينو ثنائية ، كما في المركبات التالية :

ألفا ألفا ثنائي فوسفور (نوك يديس) .

ألفا ألفا ثنائي فوسفور يديس - أيزو

يديس يديس - أيزو ميبافوكس

وليس من الواضح حتى الآن كيفية حدوث هذا الإحلال .

خامسا : تقنيات الفعل العصبي السام للمبيدات الفوسفورية العضوية

The mechanism of neurtoxic action of organophosphates

General considerations

١ — اعتبارات عامة

يلزم أن تعطى أى نظرية متكاملة عن التأثير العصبي السام للمركبات الفوسفورية العضوية تفسيرات كافية عن أربعة أنواع من مظاهر التسمم :

١ — أسباب ومظاهر التأخير في ظهور الأعراض المرضية .

٢ — الاختلافات الظاهرية بين الأنواع في استجابتها لهذه المركبات .

٣ - المراكز العالية التخصص التي يحدث فيها الضرر المستولوجي .

٤ - لماذا تكون كل المواد الفعالة كسموم عصبية Neurotoxic (ماعدا حالة واحدة) مناهضات لإنزيم ChE ، بالرغم من وجود العديد من مناهضات الإنزيم ChE - anti غير فعالة كسموم عصبية ؟ ولم تظهر حتى الآن نظرية توجب على هذه النقاط الأربع ، ولكن جرت محاولات ظهر فيها أن الضرر البيوكيميائي يحدث بسرعة جدا بعد التسمم . ويرتبط التأخير في ظهور الأعراض والعلامات السامة مع السموم العصبية بوجود تجمع مادة التمثيل Metabolic التي تقل تدريجيا كنتيجة لإيقاف عمليات التمثيل ذاتها ، والتي تحدث الضرر البيوكيميائي ، وهنا لابد من إبراز دور الأنواع المختلفة . وقد تقع المناطق التي يحدث بها ضرر بيوكيميائي خارج الجهاز العصبي ، وهذا أمر نادر الحدوث .

٢ - دور الكولين إستريز في إحداث التأثير العصبي السام

The role of ChE in the production of neurotoxic effects

لابد أن تسير الأبحاث الخاصة بالفعل البيوكيميائي للسموم نفسها جنباً إلى جنب مع الدراسات المتخصصة بالعلاقة بين التركيب الكيميائي والأثر السام العصبي ، مع الأخذ في الاعتبار أن المواد السامة العصبية تقريباً كلها مناهضات لإنزيم ChE ، وهذه كلها قد تغطي نظرية قريبة جدا من الواقع . وفي عام ١٩٤١ اشتغل الباحث Bloch على مادة Topp فقط . وقد قال إن فقد نشاط إنزيم ChE عند نهاية الصفيحة الحركية ربما يكون السبب المباشر لحدوث الشلل . ولم تلاق هذه النظرية القبول لعدة اعتبارات ، منها : أنها لم تستطع أن تشرح أسباب تأخر ظهور الأعراض المرضية ، وكذلك لم توجب على الحقيقة التي تشير إلى أن المناطق التي تضار هي المراكز العالية التخصص ، خاصة في الجهاز العصبي .

وأثبتت الدراسات حديثاً أن مادة Topp غير فعالة إلى حد كبير على الAche ، وهو الإنزيم الذي يكسر Ach عند نهاية الصفيحة الحركية . وفي الحقيقة فإن Topp تثبط فقط ال Bu chE . ولقد أجرى Thompson وزملاؤه تعديلاً على هذه النظرية ، فقد أوضحوا أن ال Bu chE يرتبط بالمادة البيضاء في بعض المناطق بالمخ والحبل الشوكي ، حيث تحدث ظاهرة تحطم وتخلل المييلين Demyelination . وحتى ذلك الوقت كان من المعروف أن جميع المركبات السامة العصبية المعروفة ، وهي DFP-Mipafox-Topp ، كلها مناهضات متخصصة على ال Bu chE ، ومن ثم فقد قال إن تثبيط هذا الإنزيم يسهم بطريقة ما في حدوث عملية ال Demyelination . وقد أظهرت النتائج المتحصلة عليها من العديد من الأبحاث حدوث تثبيط لل Bu chE في البلازما والمخ والحبل الشوكي في الدجاج بعد تسممها بال Topp ، واستمر نشاط هذا الإنزيم منخفضاً لمدة عشرة أيام بعد ذلك ، بينما لم يتأثر إنزيم Ache الموجود في الأنسجة .

ولقد أظهر Topp تأثيرات متباينة على ال Bu chE في أنسجة الأنواع المختلفة ، حيث يكون شديد التخصص للإنزيم الموجود في مخخ الإنسان ، والحبل الشوكي ، والعصب الوركي ، بينما كان

أقل تخصصاً على نفس الأنسجة في الدجاج والأرانب ، كما كان غير فعال على الإنزيمات المقابلة في الأنسجة العصبية للفئران حتى بتركيزات كبيرة جداً . كما درس أثر الـ Tocp على العديد من الأنظمة الإنزيمية . ولقد وجد أن أكسدة الجلوكوز والبيروفات بواسطة مهوروس المخ والتريسين والأمين أوكسيديز في المخ ، والليثيني في البنكرياس ، والسيفالينيز في المخ لم تتأثر بهذه المادة . أما في الدجاج المسمم ، فإن نوعين فقط من الإنزيمات هي التي فقدت نشاطها بدرجة مؤثرة ، وهما Bu chE والـ Ali esterase الخاص في الحبل الشوكي ، واتضح أن الـ chE أكثر تعرضاً للتثبط بدرجة أكبر من الـ Ali esterase .

والآن يمكننا أن نسأل لو أن افترض العالمين Eart & Thompson الذي يشير إلى أن فقد نشاط الـ Bu chE هو المشوّل عن عملية التحلل الميليئي صحيحاً ، فإن كل مادة مناهضة لهذا الإنزيم لا بد أن تكون سما عصبيا .

إلا أنه قد اتضح مع بعض المناهضات المتخصصة على الـ BuchE أنها غير فعالة كسموم عصبية ، فقد قام Davison عام ١٩٥٣ بدراسة وضع الـ Mipafos — Tocp — DFP O,O-disopropyl-o-p Tetraisopropyl phosphate ، والـ N,N,N-tetra isopropyl pyrophosphoroamide ، والـ Nitrophenyl phosphate pyrophosphate وقد وجد هذا العالم أن المركبات الثلاثية الأولى تحدث الشلل ، بينما تفشل الثلاثة الأخرى في إحداثه . وفيما عدا الـ Tocp ، فإن التثيط يتساوى في المواد السامة العصبية وغير العصبية . وتمثل هذه الظاهرة (التثيط) في حدوث انخفاض سريع للـ BuchE ، متبوعاً بفقد متدرج للنشاط ، ومن ثم يحدث إيقاف كلي لنشاط الإنزيم خلال الست أو الثاني ساعات التالية . أما مع الـ TocP ، فإن التثيط يكون أكثر امتداداً ، ويظل مستوى النشاط الإنزيمي منخفضاً لمدة عشرة أيام . وفي تجارب أخرى ظل مستوى الـ BuchE بالجهاز العصبي المركزي منخفضاً جداً مع تكرار حقن المثبط لمدة ١٠ — ١٤ يوماً ، ومع هذا لم تظهر أعراض التسمم العصبي . وقد أشار العالم أن طول أو قصر الفترة التي يحدث فيها فقد لنشاط الإنزيم لا ترتبط مع إحداث الشلل .

وقد تحدد الدور الأكثر احتمالاً للـ ChE حديثاً بواسطة العلماء Daviers, Runens Halland عام ١٩٦٠ ، حيث انضح من أبحاثهم الدور المؤكد للفلورين Fluorine الموجود في المركبات الفوسفورية العصبية المؤكدة . حيث أشاروا إلى أن الضرر البيوكيميائي يتأتى من انفراد الفلورين في الداخل in situ ، ومن ثم يحدث انسداد أو إيقاف بعض دورات التمثيل ، ولذلك فإن دور الـ chE يعتبر دوراً أولياً ، وليس من الضروري أن يكون هو الدور الرئيسي ، فقد يؤدي تكسير الرابطة C-X إلى انفراد

مسبب متحرك سام Toxic moiety ، وهذا يؤثر على التسمم البيوكيمواي . ومن المفهوم الآن أن أي عملية تؤدي إلى تكسير الرابطة C-X في الموضوع in situ لانفراد أيون الفلوريد ستحدث نفس النتيجة النهائية . ونقطة الضعف الوحيدة في هذه النظرية أنها لا تنطبق على الفوسفات الثلاثي ، الأريل ، ومن المحتمل أن جميع الـ Alkyl phenyl الإحلالية أو نواتج تمثيلها قد تعمل كسموم ، ولكن مع ذلك تظل هذه النظرية أكثر قبولاً .

Vitamin E and neurotoxicity

٣ - فيتامين E والتسمم العصبي

نظراً لأن مادة (TocP) تحدث ضموراً للخصيات ، نزيفاً داخلياً ، فقد ظهر أن مادة (TocP) تتداخل مع تكوين فيتامين E . ولقد أوضح Mennier أن (TocP) يحدث نقصاً ملحوظاً في مستوى التوكوفيرول Tocopherol في بلازما الأرناب ، ومن ثم استنتج أن (TocP) مادة مناهضة لفعل الفيتامين E . رحيث إن فيتامين E لا يمنع تثبيط الـ BuchE ، فلا يحدث شللاً في الدجاج مع الـ (TocP) . فعند إعطاء التوكوفيرول والـ (TocP) للدجاج يختص الـ (TocP) من الأمعاء ، بينما لا يحدث امتصاص للتوكوفيرول . وعندما يستمر إعطاؤهم بالتتابع Simultaneously ، فإن إنزيم BuchE هو الوحيد الذي يثبط جزئياً ، أما الدجاج ، فلا تظهر عليه أعراض الشلل حتى الجرعة الثانية من الـ (TocP) . ولم يعرف بعد بدرجة كافية الميكانيكية التي تمنع بها الـ (TocP) امتصاص التوكوفيرول . وبالإضافة إلى ذلك .. فقد تتداخل بعض الكحولات الدهنية في هذه العملية .

٤ - مشاكل علاج حالات التسمم العصبي بالمركبات الفوسفورية العضوية

The problems of therapy in organophosphates neurotoxicity

من المعروف أن الأوكسيمات والأثروبين مواد فعالة ضد التأثيرات السامة . ولم تعرف معاملة علاجية دوائية للتسمم العصبي بالمبيدات الفوسفورية العضوية . وينحصر العلاج فقط في الطرق الطبيعية ، أى محاولة إرجاع الجسم لحالته الطبيعية ، أو إعادة توازنه . ونظراً لوجود فترة تسمى الفترة المتأخرة قبل حدوث العلامات الدالة على التسمم العصبي يبرز سؤال باى شيء نعالج ؟ ومن الناحية الفيزيولوجية فإن مهاجمة أماكن الضرر البيوكيميائية تمثل الاتجاه الصحيح والأكثر قبولاً ، ولذا فإن محاولات إصلاح هذه المناطق بعد عدة أيام من حدوث الضرر تبدو مناسبة ومن ثم فإن الاتجاه العمل يتمثل في إسراع شفاء الغشاء والمحور العصبي بعد تخطيه . ولا بد أن تتجه الأبحاث الحديثة في المستقبل ناحية :

- (أ) محاولة معرفة العملية السامة التي تحدث في حالة التأثير السام المتأخر على العصب .
- (ب) معرفة خصائص هذا الضرر ، مع التركيز على محاولات الإسراع من شفاء العصب المتأثر .

سادساً : التأثير السمي العصبي للمركبات الفوسفورية العضوية في الإنسان :

Organophosphates neurotoxicity in man

١ - التأثير السام كما ظهر مبكراً

من بين آلاف الحالات السامة التي حدثت في الآدميين بعد استخدام التري كيريل فوسفات لم يثبت أن أيًا منهم تسمم بمادة واحدة فقط ، نظراً لاختلاف العلامات المرضية من سنة لأخرى ، ومن حالات وبائية لأخرى .

وهذه الظاهرة ربما ترجع إلى أن التجهيزات المختلفة للمركبات احتوت على نسبة أكبر من المكونات الأصلية لإستراتات أرييل فوسفات ، أو ربما ترجع إلى الصفات السامة للمواد التي يرتبط بها الـ TeP ، مثل المستخلص الكحولى للزنجبيل ، وزيت Torpedo ، وزيت الطائرات النقى . وبصرف النظر عن السبب ، فإن الصورة التفصيلية للأعراض المرضية سوف تتأثر ، والحالات الوحيدة المؤكدة التي ظهر التسمم فيها نتيجة لمادة نقية نسبياً ما حدث نتيجة للمبيد الحشرى ميفافوكس فى كمبردج بإنجلترا عام ١٩٥١ .

وأكثر الحالات خطراً سجلت على سيدة كيميائية عمرها ٢٨ عاماً كانت تعمل فى مصنع لهذه المادة على نطاق تجارى صغير . ولقد اشتركت هذه السيدة فى تطوير مختلف المبيدات الحشرية الفوسفورية لمدة ٢١ عاماً قبل أن تنقل إلى المستشفى فى يوم ٢١ أغسطس عام ١٩٥١ . وخلال هذه الفترة كانت تتعرض لعدد من هذه المركبات باستمرار فى العمل .

وفى البداية ظهرت عليها أعراض تسمم نتيجة مناهضة الـ Che يوم ٢٠ أغسطس . وقد أمكن إيقاف هذه الأعراض بالحقن بالأتروبين عندما أعطيت ٥٨ ملليجرام فى فترة ٤ أيام فقط . ولقد انخفض معدل إنزيم Che فى كرات الدم الحمراء (الأستاييل كولين إستريز) وكذلك فى البلازما (Butyryl Cholin esterase Bu che) إلى الصفر . وكانت تبدو صحيحة وعادية بعد ١٤ يوماً من التسمم ، ومن ثم غادرت المستشفى . وخلال الأسبوع الثالث من التسمم الحاد لاحظت ضعفاً فى الأرجل ، ثم عادت للمستشفى مرة أخرى بعد ٢٥ يوماً من ظهور أعراض التسمم الحاد ، حيث لوحظ أنها تعاني من شلل نتيجة لارتخاء الأرجل وضعف العضلات ، ولم تعان من نقص فى حساسية الجلد . وبعد خمسة أيام اكتمل ظهور الشلل فى الأطراف الخلفية ، وتدادت قوى الأيدي ، ثم بدأت فى التحسن البسيط بعد ٥٦ يوماً من التسمم الحاد . ويتشابه تقدم حدوث الشلل فى الإنسان بعد التسمم بالميفافوكس مع الـ TeCP .

ويبدو التشخيص المرضى واضحاً ، ويمثل فى حدوث ضرر بالغ للأعصاب الحركية ، مع عدم القدرة على تأدية الوظائف الحركية . وقد أكدت الدراسات المستولوجية الأعراض الإكلينيكية ، حيث تركز الضرر فى الأعصاب وخلايا القرن الأمامى فى الحبل الشوكى ، وفى بعض الحالات فى الخلايا الحركية والنخاع .

٢ — المراحل المتأخرة للتسمم العصبي فى الإنسان

The late stages of neurotoxic effects in man

يمكن تقسيم التأثير المرضى المتأخر إلى قسمين ، وهما : المظاهر العصبية Neural ، والعصبية الإضافية Extra neural . وبعد فترة طويلة من التسمم قد تصل إلى عام كامل يبدأ التحسن على الأطراف الأمامية بدرجة أكبر من الأطراف الخلفية . ولا يؤثر العمر على هذه المعلومات . وخلال هذه المرحلة يكون الشلل على صورة تشنجات ، بدلاً من الارتخاء كما هو الحال فى أولى مراحل

التسمم . ويكون ضمور العضلات شائعاً في الأطراف . وبالرغم من ضمور عضلات الأيدي ،
تظل قبضة اليد قوية ، وتحدث عملية تحلل في الأعصاب ، حيث تصبح المجاور غير منتظمة في
العرض ، كما يقل عددها ، ويحدث فقد ملحوظ في ميلين الأعصاب ، ونمو متزايد للأنسجة الضامة
بالعصب ، كما يضار الحبل الشوكي ، ويحدث تغير في ساق المخ والنخاع . ولم تسجل حالات تدهور
شديدة في الخلايا العصبية في المخ كذلك التي حدثت في الحبل الشوكي .

الفصل السادس

التأثيرات الطفرية لمبيدات الآفات

Genotoxic effects of pesitcides

من أعقد المشاكل في مجال تطوير مبيدات الآفات الحصول على مركب متخصص الفعل ضد الآفة المستهدفة بحيث لا يحدث أضراراً على الكائنات الأخرى ، بالرغم من التشابه في التركيب الجيني ونظام التمثيل . ويجب أن يؤخذ في الاعتبار أن الاستعمال السيء للمبيدات يحدث تأثيرات جانبية ضارة غير مرغوبة . وتعتبر التأثيرات الجينية الضارة ذات خطورة كبيرة لأنها تضم الأمراض الوراثية الجينية والسرطانات وإلحاق وظيفة التناسل وتشوهات المواليد . ومن المؤسف عدم إمكانية تجنب التأثيرات الطفرية من المبيدات التي يتركز استخدامها على التربة والنباتات ، ومن ثم تدخل في دورة الغذاء الخاصة بالإنسان والحيوان . ولقد حددت وكالة حماية البيئة الأمريكية ثلاثة أنماط من الأضرار الوراثية :^(١) في الجينات على المواضيع المختلفة .^(٢) تلف وإصلاح ال DNA .^(٣) التبدل الكروموسومي . ويعنى الطفرور الجيني حدوث تغيير في نظام تتابع قواعد DNA في الجين الواحد عن طريق الحذف أو الإدخال أو الإحلال لإحدى القواعد في شفرة هذا الحمض النووي . وبعض المبيدات تظهر التأثيرات الجينية مباشرة ، والتي يمكن ملاحظتها في الفحص الميكروسكوبي ، والبعض الآخر لا يحدث التأثير إلا بعد حدوث مرحلة التمثيل التنشيطي . وقد تظهر التجارب خارج جسم الكائن الحي *in vitro* ، كما في تحضيرات كبد الفأر المتأثلة وراثيا تأثيرات جينية . وهناك نقاط اعتراض على هذه الطريقة تتمثل في مدى احتمال تطابق نتائج هذه الدراسة في الخارج مع ما يحدث داخل الجسم *in vivo* . والجدول (٦ - ١) يشتمل على إحصائيات الحالات الموجبة الطفرية لمبيدات الآفات باستخدام النظم المختلفة للاختبارات .

والاختبارات التأكيديّة تشتمل على معرفة التغيرات التي تحدث في النشاط الأيضي للكائن المختبر . ومن الثابت أن الذين اكتشفوا المبيدات لم يخطر ببالهم التأثيرات الجانبية الرهيبة التي يمكن حدوثها بعد التعرض لهذه السموم خلال التطبيق الميداني ، ولذلك تركز الاهتمام على التأثيرات السامة الحادة ، والتي تحدث خلال فترات قصيرة من التعرض للمبيد ، والتي تتوقف حدوثها على نوع المبيد ،

جدول (٦ - ١) : عدد الحالات الموجبة للمبيدات الآفات وعلاقتها بنوع الاختبار .

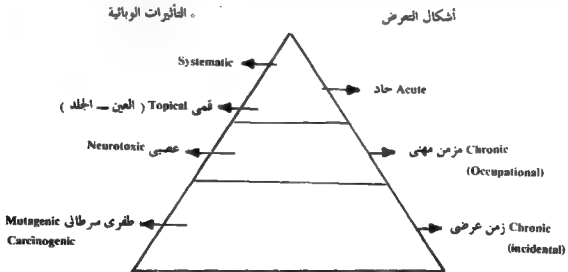
نوع الاختبار	عدد الحالات الموجبة (+) في المبيدات				عدد الحالات الموجبة (+) في المبيدات			
	حشرية	حشائش	فطرية	المجموع	نوع المركبات	حشرية	حشائش	فطرية
YE3	٩	٤	٥	١٨	LST	٨	٦	٣
REW	٣	٦	٢	١١	SCC	٦	١	٨
SAL	٥	٣	٢	١٠	SAR	٣	٢	٧
REP	٣	٣	٩	٦١	YER	٤	١	صفر
UDH	٥	صفر	٢	٧	YEH	٤	١	صفر
WPU	٢	صفر	ط	د	SRL	صفر	٣	٢
					MVM	صفر	٢	١
					DLM	صفر	صفر	صفر

وخصائصه الطبيعية والكيميائية ، ودرجة النبات والتوزيع بين مكونات البيئة ، والجرعة ، وطريقة التعريض المباشر أو العرضي وعدد مرات التعريض ، والحالة الصحية والنفسية ، وجنس الإنسان الذى تعرض للسُم علاوة على الظروف البيئية السائدة من حرارة ورطوبة وضغط جوى .. إلخ . ولقد سبقت الإشارة إلى مقياس درجات سمية المبيدات ، والذى أقرته منظمة الصحة العالمية WHO ، والذى بموجبه قسمت المبيدات من حيث السمية إلى ثلاثة أقسام (عالية — شديدة — متوسطة السمية) ، كما سبق تحديد بعض مدلولات الاصطلاحات في هذا المجال ، مثل : الجرعة السامة Toxic dose ، والمستوى الذى لا يحدث تأثيراً ، No, Effect level ، وقيمة المستوى الحدى Tolerance Value . ومن المعروف أن دراسات السمية تجرى على حيوانات التجارب ، وهى إلى حد ما تسفر عن نتائج قريبة وليست متماثلة لما يحدث في الإنسان ولقد أشار الأستاذ الدكتور عبد الفتاح عبد الحافظ « أستاذ المبيدات بكلية الزراعة — جامعة عين شمس في مقالة بعنوان « مقدمة عن أنواع المبيدات وتأثيرها السمي والوراثي » أنه في الوقت الراهن توجد اتجاهات لدراسات فيزيقية خاصة بالانتقالات غير الخطية للطاقة وهذه تمكن من الاستغناء عن حيوانات التجارب .

وتجدر الإشارة إلى أن أغلب حالات التسمم تحدث من المبيدات الحشرية لديها مبيدات القوارض . ومن أكثر قطاعات الناس تعرضاً للتسمم هؤلاء الذين يشتغلون في المصانع الخاصة بتخليق أو تجهيز المبيدات ، وكذلك القائمون بالتطبيق الميداني من رش أو تغفير ، سواء بالوسائل الأرضية أم الجوية . ومن المؤسف أنه لا توجد سجلات واضحة أو دقيقة في مصر حتى الآن عن حالات التسمم من جراء التعرض المباشر وغير المباشر بجميع أنواعها . ويحدث التسمم المزمن من جراء التعرض لمخلفات وبقايا المبيدات ، ومن ثم تبرز أهمية تحديد الحدود الآمنة لهذه السموم والمسموح بتواجدها في المواد

الغذائية والماء والهواء ، وكذلك تحديد الكمية المسموح بتناولها يوميا ، دون أن تؤدي لحدوث أضرار ADI أو Acceptable daily intake . ومن أصعب الدراسات تلك التي تحاول الربط بين التعرض للمبيدات وانتشار بعض الأمراض الوبائية ، حيث تمثل عدم توفر البيانات الخاصة بتتبع استخدام المبيدات في منطقة الدراسة العقبة الرئيسية في سبيل الوصول إلى الاستنتاجات والعلاقات الواضحة في هذا الخصوص . وتجري الآن محاولات جادة لإيجاد علاقة بين التعرض للمبيدات وحالات تليف وسرطان الكبد في الإنسان المصري من خلال المشروع القومي لأمراض الكبد تحت إشراف الأستاذ الدكتور يس عبد الغفار .

ومن الثابت أيضاً أن جميع المواد الكيميائية وبدون استثناءات يمكن أن تحدث تأثيرات جانبية ضارة بما فيها التغيرات في حالة وراثته الكائن الحي الذي تعرض لها وبدرجات متفاوتة (سرطانات — طفرات — مسح) في أجهزة الكائن . والمادة الماسخة هي التي تستحث أو تزيد من حدوث التشوهات الخلقية نتيجة لموت أو تلف خلايا معينة . وتتوقف درجة المسخ على وقت وطريقة المعاملة ، ومستوى الجرعة ، وعدد مرات التعرض ، والحالة الصحية والنفسية للكائن . ومدى التأثيرات الطفرية ، فيقصد بها أى تغيرات في المادة الوراثية ، ولكنها تورث . والمادة المطفرة يقصد بها المادة القادرة على إنتاج طفرة في الخلايا الجرثومية . والطفرات يمكن أن تؤدي إلى العديد من التأثيرات الضارة الطفرية . ولقد أشار Davus عام ١٩٧٧ إلى العلاقة بين درجات وأنواع التعرض للمبيدات والتغيرات الوبائية المرضية «Epidemiology» ، فقد وجد على سبيل المثال أن الجنس الأسود يحتوي على بقايا د.د.ت أعلى مما يحتويه الجنس الأبيض في جميع الأعمار المختلفة ، كما أن مستوى تعرض الذكور يفوق الإناث ، ويقل التعرض في الناس ذوي المستوى الاجتماعي العالي ، كما توجد علاقة بين التعرض والعادات الغذائية ، وطبيعة المهنة أو الوظيفة ، وكذلك العوامل المناخية .. والشكل (٦-١) يوضح العلاقة بين التعرض للمبيدات والتغيرات الوبائية المرضية :



شكل (٦ - ١) : العلاقة بين التعرض للمبيدات والتغيرات الوبائية المرضية .

والتعرض المزمن العادى أو المهني ينحصر العاملين بمصانع المبيدات ، أما التعرض المزمن العرضى فهو ينحصر بأفراد المجتمع كله ، والذي ينتج من وجود آثار من المبيدات فى الغذاء والهواء والماء ولا يمكن تجنبه .

ولقد تناولت الدكتورة سوسن الغزالى بكلية الطب — جامعة عين شمس موضوع وبائيات التعرض للمبيدات الحشرية ، وأشارت إلى أهم طرق دخول المبيدات لجسم الإنسان ، ونحصر بالذكر^(١) عن طريق الجهاز التنفسى (الاستنشاق) كما يحدث عند استخدام المساحيق والمخدرات والسوائل ، حيث إن ٥٠٪ من المبيد المستنشق يترسب حول الممرات العلوية للجهاز التنفسى ، ثم يتم بلعها بعد ذلك ، و ٢٥٪ تطرد ، وال ٢٥٪ الباقية تترسب داخل الجهاز التنفسى السفلى .^(٢) عن طريق الجلد ويزداد دخول المبيدات عن هذا الطريق كلما زادت درجة ذوبانه فى الدهون . ولقد ثبت دخول ١٠٪ من المبيد عن طريق جلد الخصى ، ثم الرأس والرقبة (٣٢ — ٤٧٪) . وتتوقف كمية دخول السموم على حالة الجلد ، حيث يزيد الدخول فى وجود حالات الأكزيما فى مناطق الجلد المعرضة .^(٣) عن طريق الجهاز الهضمى ، وهو الطريق الذى يصعب تحديد درجة حدوث التسمم من خلاله ، ويشمل تناول الطعام الملوث ، والتدخين بأيد ملوثة ، وشرب المياه الملوثة ، واستنشاق المبيدات .^(٤) عن طريق العين ، وخطورة هذا الطريق تتمثل فى التأثير الموضعى للمبيدات على العين . ومن المؤسف أن العاملين فى مصانع تجهيز المبيدات وعمال التطبيق الميدانى فى جميع البلاد الفقيرة لا يلقون أدنى اهتمام لوسائل الحماية من أخطار التسمم بالمبيدات . ومن ثم تدخل المبيدات وتحتص من خلال جميع الطرق الأربعة المذكورة أعلاه ونحصر بالذكر حسب الخطورة . الاستنشاق ، يليه الجلد ، ثم الجهاز الهضمى . ولا توجد حتى الآن أية دراسات عن علاقة التعرض للمبيدات ، وأمراض العيون الشائعة قديماً وتلك التى استحدثت فى المجتمع المصرى .

ولقد عدت الباحثة أهم أوجه التأثيرات الضارة للمبيدات على الأجهزة الحيوية ، بالرغم من عدم وجود إحصائيات على المستوى القومى فى النقاط التالية :

- ١ — التأثيرات العصبية والتى تصاحب العديد من المبيدات الفوسفورية والكاربامات والكلورينية والبيرثرينات المصنعة وغيرها .
- ٢ — التأثيرات النفسية والسلوكية وما زالت فى مرحلة الدراسة .
- ٣ — التأثيرات على الكبد والكلى ، مما يؤدى إلى عدم القيام بالوظائف المطلوبة منهما . ولقد شاعت فى هذه الأيام فى مصر وغيرها من الدول النامية حالات الفشل الكبدى والكلوى ، ولا يمكن استبعاد أثر التلوث البيئى بالمبيدات على هذه الأمراض .
- ٤ — التأثيرات على الجلد والعيون ، مثل : أمراض الحساسية ، والمياه البيضاء فى العيون .
- ٥ — التأثيرات على الجهاز التنفسى ، مثل : تليف الرئتين (مبيد التوكسافين) .
- ٦ — التأثير الطفرى والسرطانى للمبيدات ، كما فى مركبات الزرنيخ وغيرها .

. ولقد أشار الأستاذ الدكتور على زين العابدين « أستاذ الوراثة بكلية الزراعة — جامعة عين شمس » في مقالة عن « التأثير الطفرى لمبيدات الآفات » في الندوة التي عقدت بالكلية في ٢٨ نوفمبر ١٩٨٥ أن حوالي ٩٠٪ من المركبات ذات المقدرة الطفرية لها أيضاً تأثير موجب كمسببات للسرطان . كما أشارت تقارير لجنة البحوث التطبيقية التابعة للأمم المتحدة في تقارير ١٩٧٧ و ١٩٨٢ أن ١٠٪ من إجهال المواليد في شتى أنحاء العالم تعاني أو سوف تعاني من أمراض وراثية خطيرة تعزى أساساً إلى التلوث البيئي المتفاقم . ويقسم التأثير الطفرى إلى قسمين رئيسيين للضرر : الأول يمثل الأضرار الصغيرة أو الجينية Micro lesions ، والثاني يمثل الأضرار الكبيرة المرئية أو السيتولوجية Macro lesions . والأضرار الجينية تعنى التغير في محتوى الجين من النيوكليوتيدات ، وهى تشمل طفرات الاستبدال (إحلال نيوكليوتيدة محل أخرى) وهذه قد تكون كمية أو نوعية ، بينما تعنى الأضرار السيتولوجية التغيرات في تركيب الكروموسومات .

ولقد قام العالم اليابانى الكبير Takashi Sugimura بمعهد السرطان القومى — طوكيو — اليابان بسرد تاريخى عن تطور حالات السرطان الناجمة عن الكيماويات في المحاضرة التى ألقاها في المؤتمر الدولى الرابع للتوكسيكولوجى الذى عقد بمدينة طوكيو باليابان عام ١٩٨٦ . ولقد أشار إلى نجاح بعض العلماء اليابانيين عام ١٩١٥ في إحداث سرطان الأذن في الأرانب عن طريق دهان الأذن بقطران الفحم ، وكانت هذه أول مرة أمكن فيها إحداث السرطان تجريبياً ، وبعد ذلك أمكن عزل بعض الأيدروكربونات العطرية السرطانية من القطران في بريطانيا . وفي عام ١٩٣٢ نجح العالمان يوشيدا وساساكي في اليابان في إحداث سرطان الكبد في الفئران بتغذيتها على أرز مخلوط بمادة أوكسى أمينو أزوتولوين المذابة في زيت الزيتون ، وتلى ذلك اكتشاف مادة ٤ — داي ميثيل أزوتينين ذات المقدرة العالية على إحداث السرطان في الكبد . وفي عام ١٩٥٧ وجد تاكاهارا ومعاونوه أن المادة الطفرية ٤ — نيتروكينولين — ١ — أوكسيد (4NQO) تحدث السرطان بدرجة خطيرة . وحدث نفس الشيء مع صبغات الأزو والأيدروكربونات العطرية ومركبات ن — نيتروزو دايثيل أمين والأفلاتوكسين B₁ ، ولكن هذه المواد لابد أن يحدث لها تنشيط بواسطة سيتوكروم p450 حتى تحدث التأثير الطفرى ، ولذلك لا تعطى هذه المركبات نتائج إيجابية عندما يختبر فعلها الطفرى والسرطانى بواسطة البكتريا (سالمونلا — ايشرشيا) ، والتي لا تحتوي على هذا السيتوكروم . كما ثبت أن المركب (4NQO) يجب أن ينشط بعمليات التمثيل حتى يحدث التأثير الطفرى أو السرطانى ، وهذا يشير إلى أن المركب الأصل قد لا يكون قادراً على إحداث هذه التأثيرات الخطيرة ، بينما أحد نواتج تمثيله تكون قادرة على إحداث السرطانات والطفورات . ولكن مسار التمثيل يختلف عن مسببات السرطان الأخرى . وعمليات إحداث السرطان معقدة للغاية ، وتشتمل على الأقل على خطوتين هما الابتداء Initiation وهذا يرتبط بالتأثير الطفرى المباشر للمادة الكيماوية ، ثم التطوير Promotion وهذه تشمل عدة خطوات نهايتها تمثل تغير الخلايا السرطانية إلى حالات خطيرة من الأورام . والمواد التى تسبب التطور في حالة الخلية السرطانية يطلق عليها مادة مشجعة أو مطورة للورم مثل ، TPA (تتراديكانويل فوريول أسيتات) ، وهذه المادة

غير قادرة على إحداث السرطان في الميكروبات ، أو في الخلايا الحيوانية المزروعة ، ومن ثم تصنف كادة سامة طفرية .

ويمكن القول بوجه عام إن المواد الطفرية والسرطانية لها تأثيرات جينية سامة على مختلف الأنسجة ، ويؤدي تراكم هذه التأثيرات الجينية إلى هرم الخلايا ، ومن ثم هرم الأفراد المصابة . ومن هذا المنطلق يمكن القول إن جميع المواد الكيميائية يجب أن تتعرض للاختبارات الخاصة بالتأثيرات الطفرية قبل التوصية باستخدامها . ولقد حدد الأستاذ الدكتور عصام النحاس بمعمل بيولوجيا الخلية بالمركز القومي للبحوث نوعية المواد التي لها أولويات خاصة لإجراء الاختبارات عليها (مييدات أو غير مييدات) فيما يلي :

- ١ — المواد التي لها تأثير مثير على نخاع العظام .
- ٢ — المواد التي تؤثر على البويضات وعلى الحيوانات المنوية وتؤثر على الخصوبة .
- ٣ — المواد التي يشتبه أن يكون لها تأثيرات طفرية .
- ٤ — المواد التي تؤثر على الانقسامات الميتوزية .
- ٥ — المواد التي تؤدي إلى تشوهات الجنين .
- ٦ — المواد التي تؤدي إلى الإصابة بالسرطان .
- ٧ — المواد التي تؤثر على غو الأعضاء وصلابيتها .
- ٨ — المواد التي تستخدم لفترات طويلة وتعرض لها العشائر المختلفة .

وبالنسبة لطرق الاختبارات المناسبة يجب أن يكون معلوماً أنه لا يوجد اختبار واحد قادر على إعطاء نتيجة كاملة عن التأثير الطفرى لذلك لابد من اختيار عدة اختبارات لكي تعطينا الفكرة المناسبة عن المادة المراد اختبار تأثيرها الطفرى . ومن الأحسن إجراء هذه الاختبارات على الحيوانات وهي أفضل من تلك التي تجري على الدروسوفيليا والأسماك والطيور والنباتات . ومن الشائع استخدام الفئران البيضاء الصغيرة أو الكبيرة وخنازير غينيا . وتقسم الاختبارات إلى نوعين أساسيين هما : (١) اختبارات الاختلالات الكروموزومية (٢) . الاختبارات الأولية التي تقيس الاختلالات في الحمض النووى DNA .

وتعتبر البانات الراقية من الأنظمة البيولوجية الهامة المستخدمة في اكتشاف ودراسة التأثير الطفرى لمبيدات الآفات كملونات للبيئة . وقد أجمع الباحثون على إمكانية استخدام النباتات لتحديد مقدرة المواد الكيميائية أو المبيدات على إحداث تغير وراثى ، سواء على مستوى الجين ، أم على مستوى الكروموسوم (جرانت ١٩٨٢) وتميز النباتات بعدة مميزات في هذا المجال منها :

- ١ — النباتات الراقية مميزة النواة ، أى تشابه كروموسوماتها مورفولوجيا وتركيبيا مع كروموسومات الثدييات والإنسان .
- ٢ — يوجد تناظر بين التأثير الطفرى للمبيدات وغيرها من الكيميائيات على النباتات وغيرها من الكائنات الأخرى .
- ٣ — يتميز كثير من الأنواع النباتية بسهولة دراستها سيتولوجية .

٤ — بعض الأنواع النباتية لها دورة حياة قصيرة بالمقارنة بالنباتات .

٥ — سهولة إجراءات الاختبارات وقلة التكلفة وتوفير الوقت .

٦ — يمكن إجراء التجارب في المعمل وفي الحقل .

ولقد افترضت الدكتورة ابتسام حسين بقسم الوراثة بكلية الزراعة — جامعة القاهرة مجموعة من الاختبارات تشمل ثلاثة أنظمة بيولوجية من مميزة النواة على النحو التالى :

(أ) اختبار التحول الجينى فى الانقسام الميتوزى فى الخميرة .

(ب) اختبار الطفرات المميتة المرتبطة بالجنس فى الدروسوفيليا .

(ج) دراسة مشابهاة للإنزيمات فى الدروسوفيليا باستخدام التفريد الكهرى .

(د) دراسة التغيرات فى التفريد الكهرى لبروتينات البذرة فى الفول .

وبالنسبة لعلاقة الطعام والعادات الغذائية بحدوث السرطانات فى الإنسان ثبت أن مكونات الطعام لها دخل كبير فى هذا الخصوص . فقد وجدت علاقة مؤكدة بين نسبة الدهن فى الطعام وسرطان الثدي . وتسبب مركبات الأيدروكربونات العطرية الناتجة عند شواء اللحم والسمنك تأثيرات سرطانية . وأمكن إحداث سرطانات من تناول السردين المجفف فى الشمس ، وتم تحديد المركب المسئول عن هذا التأثير ، ونفس الشيء من البلوييف . ومعظم المركبات السرطانية والطفرية عبارة عن أمينات حلقيه غير متجانسة . كما وجد الباحثون مسببات طفرية فى القهوة والشاي والمشروبات الروحية والتوابل ، وبعضها يكون ذا نشاط مباشر ، والأخرى يستلزم مرورها بعمليات تمثيل وتحول حتى تظهر تأثيرها الطفرى . وليس معنى ذلك أن كل شارى القهوة يصابون بأمراض سرطانية ، أو نتحدث لهم تغيرات طفرية لأن الأثر التهاى يرتبط بالعديد من العوامل . ولقد ثبت أن البن الحالى من الكافيين والويسكى المقطر لا يسبب تأثيرات طفرية بينا البوظة المجهزة من الشمر ، خاصة إذا تم حرق الشمر قبل تجهيز البوظة أو البراندى ذات تأثيرات طفرية .

وفى نهاية هذه العجالة المختصرة يرى المؤلفان أن الوقت قد حان لإنشاء معمل علمى على مستوى عال من الناحيتين التجهيزية والعلمية يخدم كل الدول العربية يختص بدراسة التأثيرات الطفرية لكل المبيدات المستخدمة فعلا فى مكافحة الآفات ، وتلك التى ما زالت فى مرحلة التجريب . ونفترح أن يطلق عليه « المعمل المركزى العربى للدراسات الطفرية والسرطانية للمبيدات » . ويجب أن يكون لهذا المعمل علاقات وثيقة مع العامل الأخرى داخل الوطن العربى والجامعات المختلفة . وهذا المعمل يمكن المسئولين عن برامج مكافحة من اتخاذ القرار الصحيح عند بدء تقييم المبيد ، وقبل تسجيل صلاحيته للتطبيق . ويشارك فى هذا العمل المتخصصون من وزارة الزراعة والصحة والبحث العلمى والبيئة والجامعات ومراكز البحوث المختلفة . وهناك بعض النقاط الهامة الواجب مراعاتها والعمل بها قبل التوصية بأى مبيد .

١ — الإلمام الكافى بالخواص الطبيعية والكيميائية والبيولوجية للمركب مجال الدراسة .

- ٢ — معرفة جوانب السلوك البيئي للمركب وتفاعلاته المختلفة في الأنظمة الحيوية وغير الحيوية .
- ٣ — التأكد من الفاعلية البيولوجية وجميع نواحي السمية الحادة والأخطار البيئية وضرورده الحصول على بيانات الهيئات والمنظمات العالمية في هذا الشأن .
- ٤ — ينصح بإجراء اختبارات التأثير الفطري قبل إجراء اختبارات السمية توفيراً للوقت والإمكانات ، حيث إن الأخيرة تستغرق من ٣ - ٥ سنوات .
- ٥ — ضرورة توحيد الاختبارات الطفرية واستخدام سلالات قياسية في جميع المعامل .
- ٦ — ضرورة إجراء فحص خلوى روتيني على جميع العاملين في مصانع المبيدات ورجال التطبيق ، ومن يتعرضون لهذه السموم بالطرق المباشرة أو العرضية .
- ٧ — ضرورة تطوير نظم تسجيل المبيدات وتداولها وتخزينها ونقلها ، وكذلك تطوير وسائل التطبيق الميداني لتقليل التلوث البيئي .
- ٨ — العمل على ترشيد استخدام المبيدات وتطوير طرق ووسائل الكشف عن التأثيرات الطفرية والسرطانية لهذه السموم .
- ٩ — ضرورة تبادل المعلومات مع جميع الجهات العلمية الموثوقة التي تعمل في نفس الميدان ، والالتزام بميثاق دولي تحترمه جميع الدول .

الفصل السابع

الإحياءات الوقائية من خطر التسمم بالمبيدات

أولاً : بالنسبة للإنسان .

ثانياً : بالنسبة للحيوان .

الفصل السابع

الاحتياطات الوقائية من خطر التسمم بالمبيدات

تعتبر المبيدات المستعملة في مكافحة الآفات شديدة السمية للإنسان والحيوان ؛ مما يوجب اتخاذ كافة الاحتياطات عند تداولها واستخدامها وتخزينها .

وقد أصدرت وزارة الزراعة المصرية مجموعة من الإرشادات الواجب مراعاتها عند استعمال المبيدات :

أولاً : بالنسبة للإنسان

الاحتياطات العامة والحماية بالوقاية من خطر التسمم بالمبيدات

- ١ — يلاحظ أن المبيدات المستخدمة شديدة السمية ، لذلك يجب أن يكون عمال الرش أصحاء ، أجسامهم خالية من الجروح وخالية من الأمراض المزمنة ، وبفضل طول القامة منهم .
- ٢ — يجب أن يلبس عامل الرش بدلة خاصة بالعمل من قماش متين ، ويتجنب العمل بدونها ، أو رفع أرجلها إلى أعلى الركبتين ، حتى لا تتعرض السيقان لمخول الرش أثناء العمل .
- ٣ — يجب على العامل أن يلبس قفازاً وحذاء من الكاوتشوك أثناء استعمال محاليل الرش المركزة ، كما يتعين فتح عبوات المبيدات تدريجياً ، خاصة في الأماكن الشديدة الحرارة ، وذلك بقصد عدم خروج غازات محبوسة من فتحة العبوة دفعة واحدة وبكميات كبيرة يتسبب عنها حالات تسمم حادة للعامل إذا انفجعت في أنفه .
- ٤ — يجب عدم خلط وتقليب محاليل رش بواسطة اليد ، بل بواسطة قطعة من الخشب .
- ٥ — عند انسداد البشوري بمواد الرش يجب فكه وتنظيفه ، ثم إعادة تركيبه أو تسليكه بواسطة سلك ، ويتجنب نفخه بواسطة الفم .
- ٦ — يجب تجنب الرش ضد الريح .
- ٧ — يجب وضع لافتات على المساحات المرشوشة لحظر دخول هذه المناطق وتناول ما بها من محاصيل أو خضروات أو فاكهة .
- ٨ — عند تلوث أى جزء من الجسم بالمحلول المركز يجب غسله جيداً بالماء والصابون .

- ٩ — يجب تجنب التدخين أثناء العمل والأيدى ملوثة بالكيماويات .
- ١٠ — يجب تجنب تناول أى طعام أو شراب أثناء العمل ، ويجب قبل الشرب أو تناول الطعام غسل الأيدى والوجه جيداً بالماء والصابون لإزالة كل ما علق بها من مواد سامة أثناء العمل .
- ١١ — يجب تخزين المبيدات في مخازن مستوفاة للشروط بعيدة عن المأكولات ومواد العلف ، وبعيدة عن أيدى الأطفال ، وعدم تخزينها في المنازل . ولا يصح الدخول لمخازن المبيدات فور فتح بابها ، بل يتعين الانتظار دقائق قليلة لتهوئتها ، كما يجب فتح المخازن بصفة دورية حتى لا يفسد جو المخزن إذا بقي مغلقاً مدة طويلة . ويلاحظ ان المبيدات السائلة قابلة للاشتعال السريع ، لذلك يجب اتخاذ كافة الاحتياطات اللازمة للوقاية .
- ١٢ — يجب أن ينظف العمال أنفسهم جيداً بالماء والصابون عقب الانتهاء من العمل اليومي ، مع تغيير ملابس العمل بملابس أخرى ، ويدخل في هذه الملابس غطاء الرأس .
- ١٣ — يجب تجنب التغذية على النباتات النامية في الحقول المعالجة بالكيماويات ، مثل : الملوخية ، والبامية ، والرجلة وغيرها ، بل يجب إعدام هذه النباتات المأخوذة من حقول القطن المعالجة .
- ١٤ — يجب تجنب استعمال الحشائش النامية من حقول القطن المعالجة في تغذية الحيوان .
- ١٥ — يجب تجنب إلقاء بقايا محاليل الرش المستعملة في العلاج في الترع أو قنوات الري والمصارف ، حيث إنها تسمم الأسماك ، وفي هذا خطورة على الإنسان عند التغذية عليها . هذا .. علاوة على تسمم المياه التي تستعمل للشرب ، وفي هذا خطورة على صحة الإنسان والحيوان ، وللسبب السابق ذكره يجب أيضاً على عمال الرش تنظيف أيديهم وأرجلهم جيداً بالماء والصابون بعيداً عن قنوات الري وقبل النزول فيها للاستحمام عقب الانتهاء من العمل .
- ١٦ — يجب عدم غسل الملابس الملوثة بمواد الرش في قنوات الري ، بل يجب غسلها عقب كل يوم في وعاء بعيداً عن قنوات الري وتركها لتجف لاستعمالها نظيفة في اليوم التالي . ويجب أن تلقى مياه القسيل على الطريق .
- ١٧ — في حالة وجود بقايا من محلول الرش يتخلص منها بسكبها على أرض الطريق ، كما يجب غسل عبوات المبيدات الفارغة وعدم استعمالها في غرض آخر بخلاف تمحضيرات المبيدات ، أو تخزينها بعد غسلها ، وذلك منعاً للتسمم .
- ١٨ — لا بد من وجود شنترة إسعاف مع كل لجنة رش ، وتحتوى على الآتى :
 (أ) كيلو جرام ملح طعام .
 (ب) كوب من الألومنيوم .
 (ج) معلقة كبيرة .

١٩ - تختار مديرية الصحة ومديرية الشؤون البيطرية بالمبيدات التي سيجرى استخدامها ،
وتتواريخ الاستخدام لاتخاذ الإجراءات الواجبة للإسعافات في حالة الضرورة .

ثانياً : بالنسبة للحيوان

- ١ - يجب تخزين المبيدات في مخازن مستوفاة للشروط بعيداً عن مواد العلف .
- ٢ - استبعاد حيوانات المزرعة من الحقول عند القيام بعمليات الرش لوقايتها من أضرار المبيدات ورذاذها .
- ٣ - حظر دخول المواشي إلى المناطق المرشوشة .
- ٤ - يجب تجنب التغذية على الحشائش المأخوذة من حقول مرشوشة .
- ٥ - عدم استعمال عبوات المبيدات في الشراب ، حتى ولو تم غسلها .
- ٦ - يجب غسل عبوات المبيدات وملابس العمال الملوثة ، والتخلص من فائض محاليل الرش على الطريق بعيداً عن قنوات الري والترع والمصارف .
- ٧ - تغذية الحيوانات على مواد علفية جافة ، والابتعاد عن المواد الحضرية .
- ٨ - عدم استعمال مصارف المياه القريبة المناطق المرشوشة .

الفصل الثامن

تمثيل ميّادات الآفات

أولاً : مقدمة .

ثانياً : أهم طرق تمثيل ميّادات الآفات .

الفصل الثامن

تمثيل ميبدات الآفات

أولاً : مقدمة

تزايدت مجالات البحوث في سبيل إيجاد وتطوير طرق بديلة عما هو موجود لمكافحة الآفات الضارة ، ومع هذا .. مازالت الكيمائيات تمثل الوسائل الأساسية كواقيات للنباتات والحيوانات من العديد من الآفات الضارة والتابعة لمفصليات الأرجل . وتشير الدلائل إلى استمرار هذا الوضع في المستقبل .

ويتطلع العلماء إلى الاستخدام الفعال للمبيدات غير الثابتة والمتاحة ، بالإضافة إلى محاولات الحصول على مركبات جديدة ذات طرق تأثير مختلفة ، علاوة على تخصصها الكبير ضد بعض أنواع الآفات . وتحتاج بحوث الحصول على مركبات جديدة ، وكذلك إعادة تقييم كفاءة المركبات المستخدمة فعلاً إلى دراسات مكثفة لمعرفة السلوك الكامل والتأثيرات البيئية ، خاصة على الكائنات الحية لهذه المركبات .

ومن المطلوب إجراء التقييم تحت ظروف مقارنة لتلك التي سيستخدم فيها المبيد ، ومن ثم يمكن الحصول على معلومات قيمة من الدراسات التي تجرى في البيئة المتحكم في ظروفها في مجال تمثيل أو تحول المركبات بواسطة الحشرات والنباتات والحيوانات الأخرى . ومن الأهمية بمكان الكشف عن جميع المركبات والنواتج التي تنتج من تمثيل المركب الأصلي ، وكذلك تعريفه وتقييم نشاطه البيولوجي . وأصبح هذا العمل أقل صعوبة في الوقت الراهن ، نظراً لتوفر الأجهزة المتقدمة ، والإمكانات غير المحدودة في مجال تحليل المبيدات . وتجب التفرقة بين التحولات غير البيولوجية ، والتي ترتبط بالظروف البيئية السائدة حول المركب ، مثل : الحرارة والضوء والرطوبة وغيرها ، وبين التحولات أو التمثيل الحيوي ، الذي يحدث داخل جسم الكائن الحي ، ويرتبط بمدى ودرجة حدوثه بالنشاط الإنزيمي ، وهو ماسنحاول إلقاء الضوء على طبيعة هذه التحولات ، والتي تؤثر مباشرة بمدى حدوث التسمم ومظاهره الخارجية والداخلية . وليكن معلوماً أن عمليات

التمثيل إما أن تؤدي إلى فقد السمية أو إلى زيادتها . وكثير من المبيدات القليلة السمية نسبياً تتحول داخل أجسام الحشرات وغيرها من الكائنات الحية إلى صور أو مركبات أخرى غالباً ما تكون أكسدية ذات سمية عالية ، كما في حالة مركب الملاثيون الذي يمثل إلى الملاثيوكسون . ومن هذا المفهوم يجب التنويه إلى أن الباحث في مجال سمية المبيدات عليه ألا يركز مجهوده على تأثيرات المبيد الأصل في الأوساط مجال الدراسة ، ولكن بالضرورة عليه أن يتناول كذلك تأثيرات نواتج التمثيل ، والتي قد تكون أكثر خطورة من المركب الأصل من جميع الوجوه .

و يجب أن يكون معلوماً مدى شدة الارتباط بين تمثيل المبيدات ، وطريقة إحدائها السام . وهذان المتناظران تلزم دارسهما بدقة لفهم ومحاولة تحسين الاختيارية والأمان لهذه الجزئيات السامة . ومن الثابت كذلك أن الكائن الحي يعبر من المبيد ، وفي نفس الوقت يغير المبيد الكائن الحي . وفي الحقيقة أن معظم المبيدات عبارة عن مركبات أولية Proesticides . واكتشاف المبيدات الجديدة يتطلب ويشتمل على العديد من الاتجاهات البحثية ، مثل : البحوث في مجال المركبات الطبيعية ، والاختبارات التفصيلية العشوائية بين المركبات ، وتحويرات في التركيبات الخاصة بالسموم المعروفة ، وتغيرات في طرق الاختبارات التفصيلية بحثاً عن تراكيب ذات نشاط وفاعلية ، والدراسات المقارنة عن الكيمياء الحيوية والفسولوجية . وهناك اعتبارات تحدد مدى ملاءمة المبيد ، وهي المعايير الطبيعية الكيميائية ، وطريقة التأثير والتمثيل . وصفات المبيد التي تتحكم في النفاذية والانتقال والتداخل مع السطح المستهدف تتوقف على المعايير الطبيعية الكيميائية ، أما الاستجابة البيولوجية ، فيمكن تقييمها من تقدير وظائف الصفات الخاصة بالجزء من حيث النشاط الإلكتروني والتأثير ، والكره للماء وغيرها .

والبحوث في مجال التفاعلات النشيطة الحيوية ضرورية لفهم العلاقة بين التركيب والفاعلية للمبيد ، وكذلك طريقة التأثير والتوكسيكولوجي . والمبيدات الأولية التي بها مجاميع واقية ضد التحلل الحيوي يهدف تحسين :

(أ) الاختيارية الناجمة عن الاختلافات بين الأنواع ، خاصة في مجال التوازن بين تفاعلات النشاط وفقد السمية .

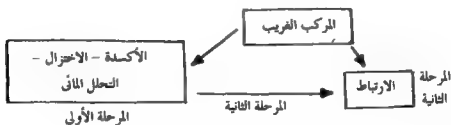
(ب) الانتقال لأعلى Uptake نتيجة لصفات التوزيع المعدلة .

(ج) الثبات الناجم عن التفاعلات التمثيلية المغيرة ، وكذلك الضوئية الكيميائية .

ومعظم المبيدات تكتشف - وتركيبات ملائمة - دون سابق معرفة عما إذا كانت الفاعلية البيولوجية ستحدث مباشرة ، أو نتيجة التنشيط . والمجاميع الإحلاية المسعولة عن التنشيط الحيوي يمكن إدخالها في الجزء لزيادة النشاط البيولوجي ، أو لتقليل الأضرار والسمية . ونواتج التمثيل المرتبطة تعطى احتمالات ممكنة للتفاعلات الوسيطة .

· ويجب أن تكون المبيدات على درجة كافية من الثبات واللزوجة بما يلائم الصناعة والتخزين والمستحضر الفعال والاستخدام الأمثل . والجامع الواقية ضد الانهيار الحيوى تستخدم لتغيير ذوبان وصفات التوزيع الجزئى للمركب ، كما أن هذه الجامع تساهم - إلى حد كبير - فى تحقيق السمية الاختيارية بين الأنواع .

والتحولات الكيميائية الحيوية للمواد الغريبة تسرع بواسطة العديد من التفاعلات الإنزيمية ، والى تختلف باختلاف الأنواع .. كما فى الشكل (٨-١) :



شكل (٨ - ١) : التحولات الكيميائية الحيوية للمواد الغريبة .

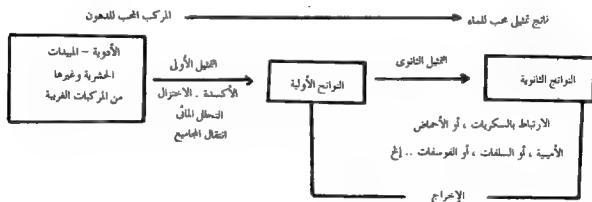
تميز الحشرات بقدرتها على تمثيل المبيدات الحشرية العضوية المخلفة ، كما ترتبط مقاومة الحشرة لفعل المبيدات الحشرية بقدرتها السريعة على تمثيل المبيد الحشرى إلى مركب غير سام . ومن الصعب إيضاح إمكانية وجود نظام إنزيمى معقد قادر على تمثيل المركب داخل الكائن الحى . وقد تركزت معظم الدراسات فى هذا المجال على الحشرات . والسؤال المطروح الآن : هل للمبيد القدرة على تحللى بعض الإنزيمات داخل الكائن الحى ؟ وما مدى تأثير العوامل الوراثية فى إظهار هذا التأثير ؟ وهل تحتوى الحشرة نفسها على نظام إنزيمى قادر على تمثيل المركب ؟ . ولعل السؤال الأخير أكثر قبولاً من الوجهة العلمية .

أظهرت الدراسات قدرة الحشرات وغيرها من الكائنات الحية فى إظهار مجموعة من النظم الميكانيكية التى تسمح لها بالحياة بعد تعرضها لعدد كبير من المواد الضارة ، سواء أكانت من أصل حيوى Biotic ، أم غير حيوى Abiotic . ويعتبر النظام الوقائى البيوكيميائى Biochemical defense system من أهم هذه النظم ، ويعطى للحشرة القدرة على تحدى الإنسان عند إنتاجه للمبيدات العضوية المخلفة الحديثة . ويمكن اعتبار أن نمو وإظهار صفة المقاومة فى الحشرة من خلال قدرة الإنزيمات السريعة فى إبطال مفعول السم هى ترجمة لعملية الانتخاب الطبيعى Natural Selection Process .

ومعظم الكيمائيات التى تتعرض لها الكائنات الحية عبارة عن مركبات محبة للدهون Lipophilic وتتميز هذه المركبات بقدرتها على النفاذ خلال الحاجز الخارجى الوقائى للكائن الحى ، ثم توزع نفسها

بعد ذلك في الأنسجة . وتميل المواد القابلة للذوبان في الدهون Fat-Soluble materials إلى التراكم والتجمع في الأنسجة . ونظرًا لخصائص هذه المواد الطبيعية والكيميائية ، فلا يمكن إزالتها من الجسم في الوسط المائي أو القطبي ، وهو وسط الإخراج Excretion دائماً . وللتخلص من هذه المشكلة تقوم الكائنات الحية بعملية ، الفرض منها تحويل هذه المركبات الغريبة المحبة للدهون إلى مركبات أكثر قطبية أو مواد محبة للماء Hydrophilic materials ، والتي يمكن التخلص منها خلال نظم الإخراج العادية . وتحدث هذه العملية على مرحلتين أساسيتين يطلق عليهما : مرحلة التمثيل الأولى Primary metabolism ، ومرحلة التمثيل الثانوي Secondary metabolism . وتم في مرحلة التمثيل الأولى عمليات الأكسدة Oxidation ، أو الاختزال Reduction ، أو التحلل الحيوي المائي Hydrolytic biotransformation ، وفيه تضاف المجموعة القطبية إلى جزء المركب . وفي بعض الحالات يتم إخراج نواتج التمثيل الأولى مباشرة ، وفي الغالب يتم ذلك بعد مرحلة التمثيل الثانوي ، حيث يتكون مركب قابل للذوبان في الماء مرتبطاً مع بعض المواد الداخلية Endogenous materials ، مثل : الجلوكوز Glucose ، وحض الجلوكورونيك Glucuronic acid ، والكبريتات Sulfate ، والفوسفات phosphate ، والأحماض الأمينية Amino acids . وفي النهاية تتحول المركبات القابلة للذوبان في الدهون إلى مركبات محبة للماء يتم التخلص منها بالإخراج بعد أن تمثّل . وترتبط هذه العملية بنقص النشاط الحيوي ضد الحشرات المستهدفة ، وكذلك بنقص سمية المركب فيما يطلق عليه عملية فقد السمية Detoxication ، حيث يمكن التخلص من المادة السامة داخل الأنسجة .

ويوضح الشكل (٨-٢) مسارات تمثيل المركبات الغريبة والمحبة للدهون Lipophilic :



شكل (٨ - ٢) : مسارات تمثيل المركبات المحبة للدهون .

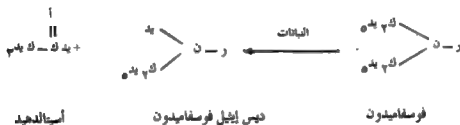
ثانيا : أهم طرق تمثيل ميبدات الآفات

ويمكن استعراض أهم طرق ومسارات تمثيل ميبدات الآفات بالمركبات الأكثر شيوعاً فيمايلي :

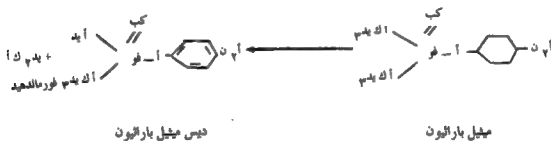
Oxidation

١ - تفاعلات الأكسدة

أ - فقد مجاميع الألكيل المتصلة بذرة النيتروجين في المركبات النيتروجينية N-dealkylation



ب - فقد مجاميع الألكيل المتصلة بذرة الأكسجين في المركبات الفوسفورية O-dealkylation



(ج) تكوين الإيوكسيدات Epoxidation



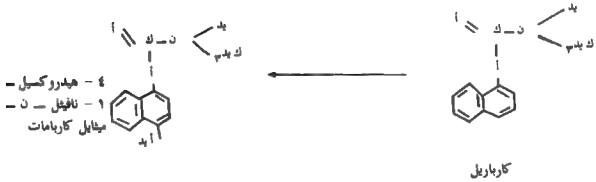
د - فقد الكبريت Desulfuration



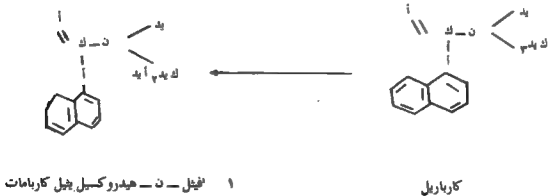
مشتقات أكسجينية

على المركبات الفوسفورية العضوية
الخاصة على الكبريت فوق الرابطة
الزوجية

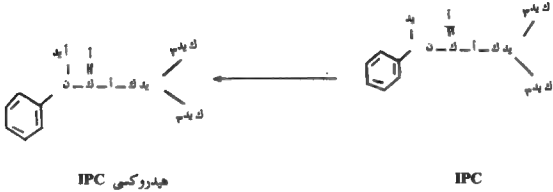
هـ - أيدروكسلة الحلقة العطرية Hydroxylation of ring



و - أيدروكسلة السلسلة الجانبية Hydroxylation of side chain

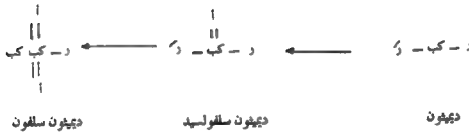


ز - أكسدة ذرة النيتروجين N-oxidation



Sulfoxidation

ح - تكوين السلفوكسيدات



الأهمية

تعتبر الأكسدة بإنزيمات Mixed Function Oxidases (MFO) من أهم أنواع التفاعلات التي تلعب دوراً في التمثيل الأولي للمبيدات الحشرية وغيرها من المركبات الغريبة ، حيث تقوم هذه الإنزيمات في معظم الأحيان بدور أساسي في تحديد النشاط البيولوجي أو السام للمركب الغريب . وبناء على ذلك .. فإن الحيوانات التي تحتوى على معدلات عالية من هذه الإنزيمات تظهر درجات كبيرة من التحمل ضد كثير من المركبات . وتقوم هذه الإنزيمات بدور هام في مقاومة الحشرات لفعل المبيدات .

وقد أجريت الدراسات القديمة لهذه الإنزيمات على الثدييات ، ووجد أنها توجد أساسًا في الكبد ، وحدث ما في الأنسجة الأخرى ، مثل : الرئة ، والكلية ، والأمعاء ، والجلد . وهناك دراسات حديثة مقارنة تثبت وجود هذه الإنزيمات في عدد كبير من الكائنات الحية . وقد وصفت إنزيمات Oxidases في المملكة الحيوانية في معظم الفقاريات (الطيور - الثدييات - الأسماك - الزواحف - البرمائيات) كما وجد أن هذا الإنزيم في اللافقاريات له نفس الصفات الأساسية الموجودة في كبد الفقاريات . كما لوحظ وجوده في أنسجة بعض مفصليات الأرجل (الحشرات) ، والديدان ، والقشريات المائية ، والأرضية ، والقواقع الأرضية ، وألمائية . أى أن توزيع إنزيمات (MFO) لا تقتصر على حيوانات معينة في المملكة الحيوانية . وأكثر من هذا وجدت هذه الإنزيمات في أنسجة النباتات الراقية ، والخميرة ، والفطر ، والبكتيريا الهوائية . وبنا يمكن القول إن هذه الإنزيمات تنتشر في المملكة النباتية والحيوانية . ويوحى هذا الانتشار بقدرة الإنزيم على القيام بوظيفة عامة لها أهمية كبرى في عدد كبير من الكائنات الحية . وعلم هذه الدراسة بمناقشة أهم خصائص إنزيمات (MFO) ودورها الهام في تمثيل المبيدات الحشرية ، وبالتالي مقاومة الحشرة لفعلها .

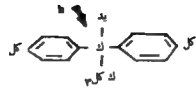
لوحظ في جميع أنواع الفقاريات واللافقاريات أن إنزيم MFO المسئولة عن تمثيل المركبات الغريبة دائماً ما تكون مصحوبة بالمكون الميكروسومى Microsomal Fraction للنسيج المتحانس ، والتي تنشأ من الشبكة الإندوبلازمية للخلية Endoplasmic reticulum . وتظهر هذه الإنزيمات درجة عالية من عدم التخصص ، وميل للمركبات القابلة للذوبان في الدهون ، والتي تمثل من خلال تفاعلات تشمل جميع وظيفة عديدة . ومن هذه التفاعلات :

- أ - هيدروكسلة : للمركبات العطرية والحلقية والأليفاتية
- ب - فقد الألكيل للإثيرات ومشتقات الأمين .
- ج - الأكسدة للثيولثيرات إلى سلفوكسيد وسلفون
- د - الأيوكسلة للمركبات العطرية والأوليفينية ذات الروابط الزوجية
- هـ - فقد الكبريت

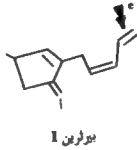
وفيما على بعض الرسوم التوضيحية التي تبين أماكن مهاجمة المبيدات بواسطة هذه الإنزيمات ، مما يؤدي إلى تكوين نواتج تمثيل متباينة في التأثير البيولوجى والسلوك العام :

وللخروج باستثناء من الحصر السابق ، فإن هيدروكسلة مركب الداي فلوروبنيزون ، وقد مجموعة الميثيل Demethylation لمركب كلور ديميثيوم تعطى أمثلة أخرى توضح دور وأهمية الأكسلة Mixed Function Oxidation في تمثيل عديد من أنواع الكيماويات المستخدمة في مكافحة الحشرات .

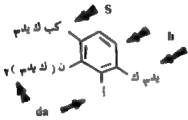
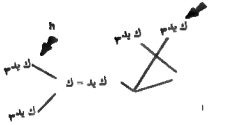
وحيث إن إنزيمات MFO من أهم الإنزيمات التي تلعب دورًا كبيرًا في تمثيل المبيدات ، فإنه من الضروري معرفة تقنيات أو ميكانيكية عملها . ولقد أوضحت الدراسات خارج جسم الحشرة In



ددت



ديولرين II



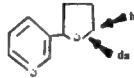
مبيدات الكاربامات



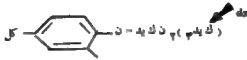
المبيدات الفوسفورية



منظم النمو الحشري (ديميلين)



نيكوتين



كلور ديفينفورم

vitro حاجة الإنزيمات إلى الوسيط NADPH والأكسجين لإتمام التفاعل الذى يمكن توضيحه في المعادلة التالية :



وقد أمكن إثبات دور هذه الإنزيمات في مقاومة الحشرات لفعل المبيدات عن طريق عدد من الأدلة القاطعة ، بعضها داخلى *in vivo* ، والذى تمثل في الدور الذى تقوم به المنشطات ، مثل : البيرونيل بيونكسيد ، والميثيلين ديوكسى فينيل (السيسامكس) ، والتي أمكن بواسطتها إيقاف عملية تكوين إيبوكسيد الألدرين ، ولكنها نشطت مركبات الفوسفوروثيونات داخل جسم الحشرة ، كما أنها تثبط أكسدة الكاربامات خارج جسم الثدييات في مستحضرات الكبد . ومن الأدلة الخارجية *In vitro* تلك التى اعتمدت على التقييم الحيوى لإنزيمات MFO المستخلصة من أنسجة الحشرات ، وتم دائماً بالقياس المباشر للتمثيل التأكسدى للمبيدات الحشرية ، أو بتقدير مستوى المكونات الهامة لإنزيمات MFO ، مثل السيتوكروم P-450 ، فقد لوحظ أن مستحضرات الإنزيم المستخلصة من سلالات حشرية مقاومة للـ د . د . ت تظهر مستويات من النشاط الإنزيمى التأكسدى أكثر مما تحدته السلالات الحساسة .

ولإنزيمات MFO خصائص مميزة تتيح له القدرة على التكيف ، حتى تقوم بدورها الواقع ، وانعكاس ذلك على مكافحة الحشرات باستخدام المبيدات . ومن أهم هذه الخصائص :

١ - عدم تخصص النظم الوسيط كيميائى معين *Substrate nonspecificity* ، حيث يمكن لنظام MFO القدرة على العمل على تمثيل عدد كبير من المركبات الغريبة القابلة للذوبان في الدهون . ومن المؤسف أن ذلك يعنى أن الحشرات لابد أن تكون سلالات مقاومة لفعل المبيدات المستعملة فعلاً ، وتلك التى ستستعمل في المستقبل .

٢ - توجد الـ MFO في أماكن ومواضع استراتيجية داخل الجسم ، خاصة في المداخل . ففي الثدييات توجد في الرئة ، والجلد ، والقناة الهضمية . ويعتبر الكبد أهم مكان لعملية الأكسدة في الثدييات ، ويظهر نفس التواجد في الأسماك (الكبد - الكلى والخياشيم) وفي الحشرات تتواجد دائماً في الأمعاء والأجسام الدهنية (وأحياناً أنابيب مليجي) ، وهى تمثل خط الدفاع الأول ضد دخول المركبات الغريبة إلى الجسم مع الغذاء ، ومن خلال نفاذيتها للجلد ، ولذلك يمكن القول إن هذه الإنزيمات تتواجد في الأماكن التى تتعاطف فيها قدرتها الوظيفية .

٣ - والخاصية الثالثة في هذه الإنزيمات هى قدرتها على الاستجابة السريعة ، وتحدث لها إثارة من جراء التعرض لأية ضغوط بيئية (العوامل الكيميائية) . ويطلق على هذه الظاهرة *Inducibility* ، وقد ترتبط القدرة على إحداث الإثارة بالجينات المسؤولة عن النشاط العالى

لإنزيمات التأكسد . وإذا حدثت الإثارة بنفس المدى في كل من السلالات ذات النشاط الإنزيمي العالي أو المنخفض نجد أن الزيادة النهائية في الأخيرة تعطي للحشرات مستوى أعلى من الحماية .

عند أخذ مكافحة الحشرة في الاعتبار يجب ملاحظة وجود الكثير من المبيدات المستخدمة في مستحضرات المبيدات في حالة نشطة (غير خاملة) ، أى أنها عبارة عن مركبات تثير تكوين نظام الأكسدة الإنزيمى Oxidase-inducing agents . وبالنظر إلى سرعة الإثارة الممكن حدوثها ، فليس من المستغرب أن يسبب المذيب بعض الاختلافات في كفاءة المبيد الإيادية مع استخدام مجموعة مختلفة من المستحضرات ، وبذا قد تساعد بعض مستحضرات المبيدات في استمرار حياة الحشرة بعد المعاملة .

وكما هو في الثدييات ، فإن استثارة نظام الأكسدة الإنزيمى بمركبات مختلفة لايسبب زيادة متزامنة في جميع أنواع Cytochrome P-450 ، ولكنه يسبب زيادة في أنواع متخصصة منها . وقد يعطى هذا تفسيراً جزئياً عن الاختلافات النوعية الملاحظة في نشاط إنزيم الأيوكسيداز ، ن ديميثيليز (خارج جسم الحشرة) في أنسجة أمعاء يرقات Southern armyworm المغذاة على المجموع الخضرى لأنواع نباتية مختلفة . وتعطى هذه النتائج دلالة على أن تغذية الحشرات على عوائل نباتية مختلفة قد تؤدي إلى اختلاف تحملها للمبيدات الحشرية .

٤ — والخاصية الرابعة للـ MFO تتمثل في تزامن تخليقه وتواجده مع تطور الحشرة ، حيث يتم تخليق الإنزيم وتواجده في خلال الفترة التي يحتاجها الكائن . ويلاحظ في الحشرات أن نشاط MFO يتم فقط في مراحل التطور التي تتغذى فيها الحشرة ، ويتضح ذلك في رتبة حشرية الأجنحة ، مثل يرقات Southern army worm ، حيث يختفى نشاط MFO تماماً بعد ساعات قليلة من التغذية والاستعداد للتعنر . كما ظهر أخيراً غياب النشاط الإنزيمى MFO خلال انسلاخ اليرقة والحورية في كثير من أنواع الحشرات ، وكذا غياب النشاط في طور العنقاء وبعض الحشرات الكاملة التي لا تتغذى . وفي جميع الحالات يتزامن وجود الإنزيمات في الأنسجة مع فترة التعريض العظمى للمركب الغريب .

وتتجه معظم برامج مكافحة الآفات ناحية الأطوار الحشرية المستولة عن إحداث أكبر الأضرار للنبات (يرقات حشرية الأجنحة) . ول سوء الحظ ، فإن هذه الأطوار أكثر تحملاً للمبيدات الحشرية ، حيث تعد نفسها لإظهار المقاومة من خلال انتخاب إنزيمات التأكسد العالية النشاط . وربما توجه مجهودات أكثر للتوصل إلى طرق لمكافحة الآفات تتجه إلى الأطوار غير المغذاة ، والتي تكون فيها الحشرة أكثر ضعفاً تجاه التأثير القاتل للمبيد .

والآن تجدر الإشارة إلى أهم الإجراءات أو السبل التي يمكن البحث عنها للتخلص من أو تقليل دور الـ MFO في تطوير حدوث ظاهرة المقاومة في الحشرات ، والتي ترتبط بزيادة النشاط الإنزيمي لتكسير المركب .

ويعتبر استحداث أنواع جديدة من المبيدات الحشرية وغير الحساسة لمهاجمة هذا النظام الإنزيمي من أهم الاتجاهات المطلوبة ، ولو أن هذا المطلب صعب التحقيق ، ومع ذلك توجد بعض المركبات التي تقاوم نظام التمثيل التأكسدي ، مثل مشتقات Per Fluoro . وإذا نجحنا في تخليق مبيدات حشرية من هذه المركبات فسوف نواجه بمشاكل بيئية صعبة ، حيث تتميز هذه المركبات بالإضافة إلى مقاومتها لـ MFO - بأنها تقاوم التحلل التأكسدي في الإنسان وغيره من الحيوانات الراقية . ولذا يجب التوصل إلى مجاميع جديدة من المركبات تُنشط ولا تتحلل بفعل MFO ، ويطلق على هذه المركبات Negatively correlated insecticides ، أو المبيدات الحشرية المرتبطة سلباً ، وهي تصلح لكثير من سلالات الحشرات المقاومة كنتيجة لزيادة نشاط MFO ، ولو أن ضررها على الإنسان وغيره من الأنواع غير المستهدفة يمثل مشكلة خطيرة .

ويعرف الآن كثير من أنواع المركبات التي تثبط MFO (خارج جسم الحشرات) ، وبالتالي فهي تصلح كمنشطات لكثير من المبيدات الحشرية داخل جسم الحشرة ، سواء أكانت سلاطة حساسة أم مقاومة ، وعموماً .. فإن استخدام مستحضرات المبيدات والمنشطات تعتبر الوسيلة المتاحة حالياً كإجراء مضاد لمقاومة الحشرات . وأيضاً من المعروف أن نمو وإظهار المقاومة ضد مركبات الكاربامات ينخفض تماماً ، وغالباً ما ينتهي إذا تم انتخاب الحشرة بمخلوط. من مبيد الكاربامات والمنشط . وقد وجد Moorefield عام ١٩٦٠ أن الذباب المنزلي المنتخب بمخلوط الكارباميل مع البيرونييل يوتكسيد يزداد مستوى مقاومته خمس مرات بعد ٥٠ جيلاً من الانتخاب بهذا المخلوط ، كما وجد Georghiou عام ١٩٦٢ نفس التأثير عند انتخاب الذباب المنزلي بمخلوط m-isopropyl phenyl N-methyl carbamate مع البيرونييل يوتكسيد . ويبدو أن مركبات الكاربامات يتم تثليلها غالباً بفعل MFO . وفي حالة المبيدات الحشرية الأخرى التي يتم تثليلها بواسطة أخرى ، فإن الانتخاب بمخلوط من المبيد الحشري والمنشط يعمل على تثبيط وسيلة تثليلية واحدة ، وبالتالي فإنها قد تنتخب للمقاومة بواسطة أخرى ، مما يساعد في سرعة إظهار المقاومة للمخلوط .

Reduction

٢ - تفاعلات الاختزال

أ - اختزال مجموعة النيترو Reduction of nitro group



ب - فقد الكلور Dechlorination



ج - اختزال الرابطة الزوجية Reduction of a double bond



وهناك القليل من التقارير الخاصة بدور تفاعلات الاختزال في تمثيل المبيدات في النباتات والحيوانات . ولقد ثبت أهمية الاختزال الداخلى للباراثيون والبرالأو كسون ونحويهما إلى مشتقات الأمينو المناظرة ، وبذلك تفقد سميتها في الحيوانات المجترة ، بينما لم تكن ذات أهمية في الحيوانات الأخرى . وعند إعطاء الأبقار جرعة معينة من الباراثيون تم إخراج من ١٥ - ٣٠ ٪ على صورة أمينوباراثيون ، ١ ٪ أمينوبارالأو كسون ، بينما في الفئران تم إخراج أقل من ١ ٪ على صورة أمينوباراثيون . ومن الثابت أن نمية مشتقات الأمينو أقل بكثير من المركبات الأصلية . أما الدراسات الخارجية *in vitro* عن اختزال الباراثيون والبرالأو كسون وال EPN في أنسجة مختلف الفقاريات ، فقد أوضحت تجانس توزيع النشاط الاختزالى في الميتوكوندريا والميكروسوم والمكونات الذائبة ، كما أن النظام الإنزيمى يحتاج للوسيط NADPH ، بينما يكون النشاط الاختزالى عاليًا في الكبد والكلية ، ولو أنه يحدث كذلك في الأنسجة الأخرى .

Hydration of a double bond

٣ - هدرجة الرابطة الزوجية



Hydrolysis

٤ - تفاعلات التحلل المائي

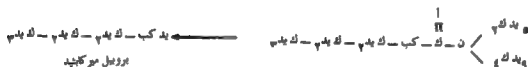
١ - التحلل المائي لإستر الفوسفات Hydrolysis of phosphate ester



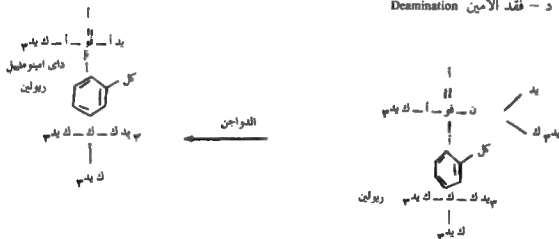
ب - انقسام الأميد Cleavage of amide



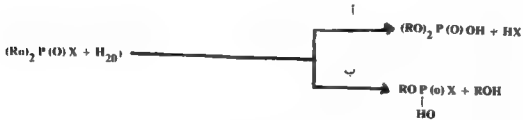
ج - انقسام الثيوإستر Cleavage of thioester



د - فقد الأمين Deamination



يتم التحلل المائي للمبيدات الفوسفورية العضوية في وسط إنزيمي مسهل عن فصل إستر الفوسفور phosphorus ester ، أو الرابطة الأثيريدية Anhydride bond . وقد استخدمت مجموعة من الأسماء لتعريف ووصف هذه الإنزيمات التي تساعد في هذه التفاعلات ، مثل : DEP-ase ، Paraoxonase ، و A-esterase ، و phosphoryl phosphatase phosphatase ، و Aryl esterase ... إلخ . وسوف يستخدم في هذا العرض الاصطلاح العام ، وهو : phosphotriester hydrolase . ويؤدي التحلل المائي للمركبات الفوسفورية العضوية إلى تكوين أمثالات تحتوي على فوسفور ، والتي تتأين في درجة حموضة متعادلة ، وغالبًا ما تكون ضعيفة كمثبطات لإنزيم الكولين إسترير cholin esterase inhibitors ، ونتيجة التحلل المائي النهائية هي فقد سمية المركب الأصلي . وقد يهاجم إنزيم فوسفور ترائي إستر هيدرولايز الجزء السليم من المبيد الفوسفوري العضوي في مكانين ، كما هو موضح بالشكل التخطيطي :



ويؤدي التفاعل (أ) إلى تكوين Dialkyl phosphoric acid ، HX
ويؤدي التفاعل (ب) إلى تكوين Desalkyl derivative وكحول
وكلا التفاعلين يؤديان إلى فقد سمية المبيد الفوسفوري العضوي .

اقترح العالمان Van Asperen & Oppenoorth عام (١٩٥٩) وجود علاقة بين نشاط إنزيم (phosphatase) Hydrolase ومقاومة الحشرات للمبيدات الفوسفورية العضوية كنتيجة لانخفاض مستوى إنزيمات Aliesterase (Carboxy esterase) التي وجدت في سلالات كثيرة مقاومة في الذباب المنزلي . وقد أدى هذا الاعتقاد إلى ظهور نظرية الأليسترير الطفرى Mutant aliesterase ، والتي تقترح أن زيادة نشاط إنزيم الفوسفاتير في الحشرات المقاومة لفعل المبيدات الفوسفورية العضوية هي نتيجة لتكوين طفرى Mutant Form لإنزيم الأليسترير الموجود طبيعيًا في السلالة الحساسة ، والمسئول عن تحلل المبيد وإظهار المقاومة . ويعتمد تفسير هذه النظرية على إجراء القياسات غير المباشرة لتحلل المشابهات التي تحتوي على الأكسجين ، والتي تؤدي إلى النقص في نشاط مضاد إنزيم الكولين إسترير Anti cholin esterase . ولا يمكن عن طريق القياس المباشر للمثلاث metabolites معرفة طبيعة نظم فقد السمية ، طالما أن هناك إمكانية لتقوية النواتج المثلة بعدد من النظم الإنزيمية . وحتى يمكن تمييز نظام إنزيمي عن الآخر ، فإنه من الضروري اختبار منطقة تواجد الإنزيم واحتياجاته من المواد المساعدة حتى يقوم بعمله ، كما يلزم تحليل وتعريف جميع المثلاث الناتجة من مركب معين .

لأوضح Lewis & Sawicki عام (١٩٧١) أن الميكروسومات الموجودة في السلالات الحساسة والمقاومة للذباب المنزلي تنتج Diethyl phosphoric acid من كل من الدياز أو كسون ، والبارا أو كسون ، وذلك في غياب NADPH والأكسجين . كما لوحظ اختلاف في نشاط الإنزيم Hydrolase ، مما يرجح أن هذا الإنزيم هو المسئول عن ميكانيكية المقاومة .

أشار Nolan & O'Brien عام (١٩٧٠) إلى أن مركب ٤ - إيثوكسي بارا أو كسون يمثل داخل جسم الذباب المنزلي المقلوم والحساس إلى كحول إيثانول وبعض المشتقات ، ولا يمثل إلى الأسيتالدهيد أو Ethyl S-gluta thione . ويرجع ذلك أن التفاعل من نوع التحلل المائي (نوع ب) ، بينما كان معدل تكوين Diethyl phosphoric acid عاليًا في كل من السلالة الحساسة والمقاومة ، إلا أن تكوين H-ethanol كان عاليًا في السلالة الحساسة . وبناء على هذه النتيجة يتضح أن التحلل المائي لمجاميع الألكوكسي في مبيدات phosphotriester لا يكون نظامًا ميكانيكيًا مقاومًا هاما .

Dehydrohalogenation

٥ - تفاعلات فقد هاليد الأيدروجين



Isomerization

٦ - تكوين المشابهات



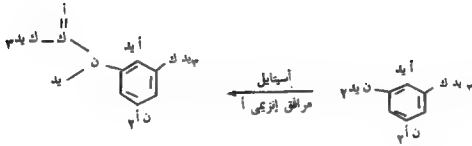
Conjugation and Syn thesis.

٧ - تفاعلات الارتباط والتخليق

أ - مع حامض الجلوكورونيك Glucuronic acid



هـ - مع الخلطات Acetate



أمكن التوصل حديثاً إلى أن التمثيل بفعل إنزيمات Glutathione S-transferase هو نظام بيوكيميائى خاص بمقاومة المبيدات الفوسفورية العضوية . وأشار Lewis عام ١٩٦٩ إلى أن سلالات الذباب المنزلى المقاوم للديازينون ، والمعروفة باحتوائها على الجين (a) الخاص بانخفاض مستوى نشاط Aliesterase تحتوى أيضاً على مستوى عالٍ من إنزيم Glutathione الذى يعمل على تميثل الديازينون والديازوكسون . وتظهر المثلثات فى صورة : Desethyl diazinon ، و Diethyl diazoxon على الترتيب . وقد أكد Lewis & Sawicki عام (١٩٧١) أن بعض سلالات الذباب المنزلى المقاوم ، والتي تحتوى على مستوى منخفض من الأليستريز ، ومستوى مرتفع من الفوسفاتيز ، والمرتبطة بـكروموسوم (II) تحتوى أيضاً على مستوى عالٍ من نشاط Glutathione S-transferase . وتكون الإنزيمات الذائبة كل من desethyl diazinon ، كما تكون diethyl phosphoro thioic acid من مركب الديازينون ، وذلك فى وجود (GSH) . وقد وجد Tang وآخرون عام (١٩٧١) أن الديازينون يتحلل بشكل أسرع بواسطة المستحضر الذائب من سلالة الذباب المنزلى المتعددة المقاومة Multi resistant ، وذلك بالمقارنة بسلالة الذباب المنزلى CSMA ، و desethyl diazinon . وجد Dauter man عام (١٩٧١) أن مركب diethyl phosphorothioic يتكون من الديازينون كنتيجة لانتقال مجموعة Pyrimidnyl إلى (GSH) بواسطة إنزيم Glutathione S-transFerase .

ويوضح ذلك أن المبيدات الفوسفورية العضوية قد تظهر نوعين من النقل أو التفاعل .



وقد قرّن Oppenoorth وآخرون عام (١٩٧٢) مدى اعتماد تمثيل الباراثيون على الجلوتاثيون في المستحضر الذائب من عدة سلالات مقاومة وحساسة للذباب المنزلي . وقد لوحظ حدوث كل من فقد مجاميع الألكيل المتصلة بذرة الأكسجين ، وكذا فقد مجاميع الأريل المتصلة بذرة الأكسجين ، حيث أمكن تعريف كل من diethyl phosphoro thioic acid ؛ و desethyl parathion ، والإثيل جلوتاثيون . كما أثبت نفس العلماء - في نفس العام - وجود مستويات عالية من diethyl phosphoro thioic acid بالمقارنة بـ desethyl parathion . وقد وجد أن دور الجلوتاثيون - س - ترانسفيريز في مقاومة الحشرات للباراثيون ذو أهمية صغيرة ، نظرًا لأن مستوى نشاط الإنزيم لم يكن متناسبًا مع مستوى المقاومة .

ونختص تفاعلات الجلوتاثيون في تمثيل : الديازينون ، والباراثيون ، و د. د. ت ، و Y-BHC . ومن الجدير بالذكر أن نشاط DDT ase لا يتوازى مع نشاط Alkyl or aryl transferase . ويوضح ذلك أن عملية فقد الكلور Dehydro chlorination لمبيد ال د. د. ت تم بواسطة إنزيم مختلف .

وفي النهاية يمكن القول إن المعلومات المتاحة لدينا عن التقنيات المختلفة لتمثيل المبيدات في النباتات والحيوانات مازالت قاصرة عن الوصول لحد الكمال ، بالرغم من التقدم الكبير في الكشف عن مسارات جديدة للتمثيل من خلال الدراسات في النظم الخارجية *In vitro* . وما يصعب الأمر إمكانية مهاجمة موضع واحد بأكثر من طريق أو إنزيم في الجزئ الواحد للمبيد . ولذلك يجب وضع وتطوير الدراسات في النظم الداخلية *In vivo* في الآفات المستهدفة ، والكائنات الأخرى غير المستهدفة بما يمكن في النهاية من الوصول لتركيبات جديدة متخصصة من المبيدات .

المراجع

أولاً : المراجع العربية

- أحمد سيد النواوى (١٩٦٥) — ميديات الحشائش — الجزء الأول — ص٣٣٢ — دار المعارف بمصر .
- أحمد سيد النواوى (١٩٧٢) — أسس وقاية المزروعات — ص٣٤٦ — دار المعارف بمصر .
- أميرة حسن طيزادة (١٩٦٦) — مقاومة الحشرات والقراد والحلم لمبيدات الآفات — ص٥٥٦ — دار المعارف بمصر .
- حسين زعزوع ، وعبد المنعم ماهر ، محمد أبو الفار (١٩٧٢) — أسس مكافحة الآفات — ص ٤٥٨ — الطبعة الأولى — دار المعارف بمصر .
- شاكر محمد حماد ، وحسين العمروسي ، وعمود عبد الحليم عاصم (١٩٦٥) — آفات وأمراض الخضر ومقاومتها — ص٧٦٦ — الدار القومية للطباعة والنشر .
- محمد السيد أيوب (١٩٦٠) — الآفات الزراعية وطرق مقاومتها — ص٤٥٠ — دار الفكر بالرياض .
- محمود زيد (١٩٦٣) — مقاومة الآفات — ص٧٥٢ — دار المعارف بمصر .
- عبد الخالق حامد السباعي (١٩٦٦) — كيمياء وسمية ميديات الآفات واختباراتها معملياً وحقلياً — ص ١٩٠ — دار المعارف بمصر .
- عبد الخالق السباعي ، وجمال الدين طنطلوى ، و نيلة بكرى (١٩٧٤) — أسس مكافحة الآفات — ص٣٧٣ — دار المطبوعات الجديدة .
- علي تاج الدين (١٩٨١) — ميديات الأعشاب والأدغال (الحشائش) — ص٣٠٩ — دار المعارف بمصر .
- علي إبراهيم ديور وشاكر محمد حماد (١٩٨٢) — الآفات الحشرية والحيويية وطرق مكافحتها في المملكة العربية السعودية — عمادة شئون المكتبات — جامعة الملك سعود — الرياض .

Abdel-Gawaad, A.A. (1985): Survey of pesticides used in Egypt, pp. 32-84, In: 2nd. International congress for soil pollution and protection from pesticide residues.

Adams, M.E. and Miller, T.A., (1979), Site of action of pyrethroids: Repetitive "barkfiring" in flight motor units of housefly, *pestic. Biochem. Physiol.*, 11:218.

Aizawa, H. (1982), Metabolic maps of pesticides, pp 232, ed., Academic press. New York. London.

Anonymous, (1970), second conference on test methods for resistance in insects of agricultural importance. Standard method for detection of insecticide resistance in *Heliothis zea* (Boddie) and *H. Virescens* (F.); tentative methods for detection in *Diabrotica* and *Hypera*, *Bull. Ent. Soc. Amer.*, 16:147.

Barnett, F.S. (1961). The control of Ticks on livestock, pp. 107, ed., FAO of the united Nations.

Barthel, W.F. (1966), synthetic pyrethroids. In: *Advances in pest control research*, vol. IV, pp 33-74, R.L. Metcalf, ed. Interscience publishers LTD., London.

Bayer, D.E. and J.M. Lumb (1973), penetration and translocation of herbicides. In: *pesticide formulations*, pp 481, ed., wade van Valkenburg, Marcel dekker, Inc., New York.

Blum., M.S. and C.W. Kearns (1956). Temperature and the action of pyrethoum in the American cockroach. *J. Econ. Ent.* 49:862.

Braunholtz, J.T., 1981, Crop protection: The role of the chemical industry in an uncertain future, *phil. Trans. Res. Soc., London*, B295:19.

Brooks, G.T. (1973): "Chlorinated Insecticides" CRC press, cleveland, Ohio, 1973.

Brown, A.W.A. (1951). *Insect control by chemicals*, pp 781., New York, ed. John wiley sons, Inc., London. Chapman and Hall, Ltd.

Brown, A.W.A. (1958). *Insecticide resistance*, in arthropods, pp 213, ed. World Health organization.

Brown, A.W.A., 1958, The spread of insecticide resistance in pest species, In: "Advances in pest control Research," R.L. Metcalf, ed., Interscience publishers, Inc., New York, pp. 351-414.

Burges, D.H. and Hussey, W.N. (1971). *Microbial control of insects and mites*, pp 825, ed., Academic press, London, New York.

Busvine, J.R., 1980, Recommended methods for measurement of pest resistance to pesticides, FAO plant production protect. Paper No. 21, FAO Rome, 132 pp.

Cremlyn, R. (1978), pesticides, preparation and mode of action, pp 229, printed at unwin Brothers Ltd., The Gresham press, Old Woking.

Edwards, A.C. (1973). Environmental Pollution by pesticides, Vol. 3, pp 535, printed in great Britain by R. & K. Clark Ltd., Edinburgh.

Edwards, A.C. (1973). Persistent pesticides in the environment. 2nd edition, pp 138. ed. chemical Rubber co. press.

El-Guindy, M.A., El-Sayed, G.N., and Madi, S.M. 1975, Distribution of insecticides resistant strains of the cotton leafworm, *Spodoptera littoralis* in two governorates of Egypt, *Bull. Entomol., Soc., Egypt, Econ. Ser.* 9:191.

Eto, M., (1974): "Organophosphorus Pesticides: organic and biological chemistry" CRC press, Cleveland, Ohio, 1974.

FAO, 1979, pest resistance to pesticides and crop loss assessment. 2, FAO plant production protect. Paper 612, FAO, Rome, 41 pp.

Frear, D.E.H. (1947). A catalogue of Insecticides and fungicides, Vol. 1. chemical insecticides., ed., Chronica Botanica Co.

Frear, D.E.H. (1942). Chemistry of insecticides, Fungicides and herbicides. P364, D. Van Nostrand company, Inc., New York, London.

Fukuto, T.R. (1957); The chemistry and action of organic phosphorus insecticides. In: Advances in pest control research, vol., I., R.L. Metcalf, ed., Interscience publishers, Inc., New York, Interscience publishers Ltd., London.

Gamougis, G., (1973): Mode of action of pyrethrin on arthropod nerves. In casida, J.E., "Pyrethrin", 211-222, Academic press, New York and London, 1973.

Georgiou, G.P. 1982, "The occurrence of resistance to pesticides in Arthropods. An index of cases reported through 1980" FAO, Rome, in press.

Georgiou, G.P., and Taylor, C.E., 1977, pest resistance as an evolutionary phenomenon proc. XV Intern. cong. Entomol., pp. 759-785.

Georgiou, G.P. and Saito, T. (1983): "Pest resistance to pesticides pp. 809" plenum press. New York and London.

Goring, C.A.I., (1966), Theory and principles of soil fumigation in Advances in pest control research vol., V, pp 47-84, R.L. Metcalf, ed. Interscience put John Wiley & sons, Inc., New York, London. Sydney.

Günther Zweig, (1964). Analytical methods for pesticides, plant growth regulators and food additives, vol, IV, Herbicides, pp 262, ed, Academic press, New York and London.

Hammock, B.D., and Quistad, G.B., 1980, Juvenil hormone analogs: Mode of action and metabolism, in: "Progress in Pesticide biochemistry, vol. 1, "D.H. Huston and T.R. Roberts, eds., John wiley and sons chichester, England, in preparation.

Haque, R. and Freed, V.17. (1975): Environmental dynamics of Pesticides, Vol. (6), pp 365. published by plenum press, New York and London.

Hayes, W.J. (1975). Toxicology of pesticides, pp 537, made in U.S.A. ed., The Williams & Wilkins company.

Helgeson, E.A. (1957). *Methods of Weed control*, pp 188, ed. FAO of the united Nations.

Horsfall, J.G. (1956). *Principles of fungicidal action*, Vol. 30, pp 280, Waltham, Mass, U.S.A, ed., chronica Botanica company.

Hough, W.S. and A.F. Mason, (1951). *Spraying, dusting and fumigation of plant*, pp 707 ed., The Macmillan company, New York.

Huffaker, C.B. and Croft, B.A. (1976): *Environ. Health perspec.*, 14, 167.

Jacobson, M., (1941-1953), *Insecticides from plant. A review of the literature.*, 1941-1953. Agriculture handbook No. 154, p. 263 untied states, Dept. of Agric.

Jakob, W.L. 1973, *Insect development inhibitors Tests with housefly larvae*, J. Econ. Entomol., 66:819.

James A. polon, (1973), *Formulation of pesticidal dust. wettable powders and granules*. In: pesticides formulations, pp 481, ed. Wade van valkenburg Murcel Dekker, Inc., New York.

Johnstone, D.R. (1973): *spreading and retention of agricultural sprays on Foliage*. In: pesticide formulations, pp 481, ed. Wade van valkenbu Marcel Dekker, Inc., New York.

John A. Wallwork, (1976), *The distribution and diversity of soil Fanna*, p355, Academic press, London, New York, San Francisco.

Kilgore, W.W. (1967). *Pest control. Biological, physical and selected chemical methods*, pp 471, ed., Academic press, New York and London.

King, W.V. (1954). *Chemicals evaluated as insecticides and repellents at Orlando.*, FIA. Agric. handbook, No. 69, pp 395, Ento, Research Branch, Agric. Research Service, U.S. Department of Agriculture.

Kuhr, R.J. and Dorough, H.W. (1976): "Carbamate Insecticides: chemistry, Biochemistry and Toxicology," CRC press, Cleveland, Ohio, 1976.

Leary, J.C. W.I. Fishbein and W.C. Salter (1946). *DDT and the insect problem*, pp 165, New York. London. Mc Graw-Hill book company, Inc.

Lindgren, D.L. (1966), *Fumigation of food commodities for insect control in: Advances in pest control research*, vol. V, pp 85-152, R.L. Metcalf Interscience eds., Publisher, John Wiley & sons, Inc., New York. London Sydney.

Matsumura, F. (1985). *Toxicology of insecticides* 2nd edition, pp 589, pristed in U.S.A. ed 1985 plenum press, New York Adivison of plenums publishing corporation 233 spring strut, New York, W.Y. 10013.

Matthews, A.C. (1979). *pesticide application methods*, pp 325 printed in great Britain, e.d., Butter K tanner Ltd., Rome and London. Published in the United State of America by Longman Inc. New York.

Mcerrren, C.F. and G.R. Stephenson, (1979), *The use and significance of pesti-*

cides in the environment pp 525, Guelph, Ontario, Canada. January 1979. Awiley-Interscience publication. John wiley & sons, New York chichester, Brisbane, Toronto.

Metcalf, R.L., (1966), Advances in pest control research, vol. V, pp 329, Interscience publishers, division of John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney.

Metcalf, R.L. and Luckman, W.H. (1975): Introduction to insect pest management." Wiley-Inter-science, New York and London.

Metcalf, R.L. and Mckelvey, J.J., Jr. (1976): The future for Insecticides. Needs and prospects, 524 pp., John Wiley & sons, New York, 1976.

Michael Elliott (1977): Synthetic pyrethroids. ACS symposium series American chemical society, Washington, D.C.

Moriarty, F., (1975). Organochlorine insecticides: persistent organic pollutants, pp 297. ed., Academic press, London, New York, San Francisco.

Muller, P., Basel (1955). DDT insektizide., Insecticides, vol. 1. pp. 290, ed., Birkhauser verlag, Basel and Stuttgart.

Narahasi, T., (1971): Effects of Insecticides, on excitable tissues. In Beament, J.W.L., Treherne, J.E. and Wigglesworth, V.B., Advances in Insect physiology, vol, 8, p. 1-93, Academic press, London and New York, 1971.

Narahashi, T., 1976, Effects of insecticides on excitable tissues, In: Advances in Insect physiology", J.W.L. Beament, J.E. Treherne and V.B. Wigglesworth, eds., vol. 8, pp. 1-93, Academic press, London and New York.

O'Brien, R.D. (1960). Toxic phosphorus esters: chemistry, metabolism and biological effects. pp 415, ed., Academic press, New York and London.

O'Brien, R.D. (1966): Selective toxicity of insecticides. In: Advances in pest control research, vol. IV, pp 75-116, R.L. Metcalf, ed., Interscience publisher Ltd., London.

O'Brien, R.D., 1967, "Insecticides, Action and Metabolism," Academic press, New York.

Opennoorth, F.J., and Welling, W., 1976, Biochemistry and physiology of resistance, In: Insecticide biochemistry and physiology, C.F. Wilkinson, ed., pp. 507-551, plenum press, New York.

Pal, R. and M.J. Whitten, (1974). The use of genetics in insect control., pp 239, ed., Elsevier North-Holland.

Paul Becher (1973), The emulsifier, In: Pesticide formulations, pp 481, ed., Wade Van Valkenburg, Marcel dekker, Inc., New York.

Paul Linder (1973), Agricultural formulations with liquid fertilizers. In: pesticide formulations, pp 481, ed., Wade Van Valkenburg, Marcel dekker, Inc., New York.

Plapp, F.W., Jr., 1970, On the molecular biology of insecticide resistance, In: Biochemical Toxicology of Insecticides, "R.D. O'Brien and I. Yamamoto, eds., pp. 179-192, Academic press, New York, London.

Plapp, F.W., Jr., 1976, Biochemical genetics of insecticide resistance, Ann. Rev. Ent., 21: 179.

Plimmer, J.R. (1977), Pesticide chemistry in the 20th century, pp 305, ed., American society, Washington, D.C.

Priester, T.M., and Georgiou, G.P., 1980, Cross-resistance spectrum in pyrethroid-resistant *Culex quinquefasciatus*, Pestic. Sci, 11: 617.

Ripper, W.E. (1957): The status of systemic insecticides, in pest control practices. In: advances in pest control research, vol., I., R.L., Metcalf, ed., Interscience publishers, Inc., New York, Interscience publishers Ltd., London.

Robbins, W.W., A.S. Crafts and R.N. Raynor (1942). Weed control, p. 489 McGraw-Hill publishing company Ltd., New York, London. Toronto.

Rudd, R.L. (1964). Pesticides and the living landscape, pp 317, United states of America.

Sawicki, R.M., and Lord, K.A., 1970, Some properties of a mechanism delaying penetration of insecticides into house flies, Pestic. Sci, 1:213.

Sawicki, R.M., Devonshire, A.L., Rice Moores, G.D., Petzing, S.M. and Cameron, A., 1978, The detections and distribution of organophosphorous and carbamate insecticide-resistant *Myzus persicae* (sulz.) in Britain in 1976.

Sehnal, F., 1976, Action of Juvenoids on different groups of insects, In: "The Juvenile hormones, L.L. Gilbert, ed., pp 301-322, plenum press, New York.

Sexton, W.A. (1963): Chemical constitution and biological activity, 3rd ed., Van Nostrand, Princeton, N.J., 1963, p. 517.

Shepard, H.H. (1951). The chemistry and action of Insecticides, pp 487, McGraw-Hill book co., Inc., New York, Toronto, London.

Shepard, H.H. (1958). Methods of testing chemicals on insects, vol. I., pp 325, ed., Burgess Publishing company.

Siddall, J.B., 1976, Insect growth regulators and insect control: A critical appraisal, Environ. H Ltd., perspec., 14: 119.

Simmons, W.S. (1959). Human and veterinary medicine, pp 562, ed., Birkhauser verlag and stuttgart.

Smith, E.H. (1978), Pest control strategies., pp 329, ed., Academic press, New York. San Francisco. London.

Street, J.C. (1975). Pesticide selectivity, pp 185, printed in the united states of America, ed., Copyright 1975 by Marciel Dekker, Inc. 270 Madison Avenue, New York, New York 10016.

Maddrell, S.H.P., and Reynolds, S.E., 1972, Release of hormone in insects after poisoning with insecticides, *Nature* (London), 236:404.

Mass., W. (1971). ULV application and formulation techniques, pp 165, ed., N.V. philips-puphar, Crop protection Division; Amstrdam, The Netherland.

Matsumura, F. (1985). Toxicology of insecticides, 2nd edition, pp 589, printed in U.S.A., ed.

Matthews, A.G. (1979). Pesticide application methods, pp 325, printed in great Britain e.d., Butter & Tanner Ltd., Rome and London.

McErren, L.F. and G.R. Stephenson. (1979), The use and significance of pesticides in the environment, pp 525, Guelph, ontario, Canada.

Menn, J.J., and Pallos, F.M., 1975, Development of morphogenetic agents in insect control, In: *Insecticides of the future*", M. Jacobson, ed., pp 71-88 -Marcel Dekker Inc., New York.

Metcalf, R.L. (1955) "Organic Insecticides" Their chemistry and mode of action", Interscience, New York, 1955.

U.S. Government printing office, Washington (1982): Code of Federal regulations, 40, parts 150 to 189, pp 456, published by the office of the Federal Register, National, Archives and Records Service, General Services Administration.

Vincent G. Dethier, A.M. (1948). Chemical insect attractants and repellents, pp 271, London ed., H.K. Lewis Co., Ltd.

Wade Van Valkenburg, (1973). pesticide Formulations, pp 473, Marcel Dekker, Inc., New York.

Wade Van Valkenburg (1973), The stability of emulsions. In: pesticide formulations, pp 481, ed. Wade Van Valkenburg., Marcel dekker, Inc. New York.

Wang, T.C. and plapp, F.W., 1978, Genetics of resistance to organophosphate insecticides and DDT in the housefly, presented at national meetings, Entomol. Soc., Amer., Houston, Texas, November, 1978.

Wardle, R.A. and Buckle, P. (1923). The principles of insect control, pp 277. Manchester, At the university press. London, New York, Etc., Longmans, green Co.

Wayne ivie G. and Dorough W.H. (1977), Fate of pesticides, in large animals, pp 267, ed., Academic press, Inc., New York, San Francisco. London.

West, F.T. and campbell, A.G. (1950), DDT and newer persistent insecticides, pp 595, London, Chapman and Hall Ltd.

Wesley E. yates and Norman B. Akesson (1973). Reducing pesticide chemical drift. In., pesticide formulations, pp 481, ed., Wade Van Valkenburg, Marcel Dekker, Inc., New York.

Who, 1980, Resistance of vectors of disease to pesticides, Fifth Report of the Who Expert committee on vector Biology and Control, WHO Tech., Rept. Ser., No. 655, 82, pp.

Wilkinson, C.F. (1973), Correlation of biological activity with chemical structure and physical properties. In: pesticide formulations, pp 481, ed., Wade Van Valkenburg, Marcel Dekker Inc., New York.

Williams, C.M., 1967, Third-generation pesticides, Sci., Am., 217:13.

Williams, C.M., 1976, Juvenile hormone... in retrospect and in prospect., in: the Juvenile hormones," L.I. Gilbert, ed., pp. 1-14, plenum press, New York.

Wood, D.L., R.M. Siverstein and M. Nakajima, (1970). Control of insect behaviour by natural products., pp 331, ed., Academic press, New York. London.

أهم المصطلحات العلمية المستخدمة في مجال ميديات الآفات

A		المرر الوصفي الجاد	acute necrosis
عدم القدرة على المتى	abasia	التسمم الحاد	acute poisoning
بطن - جوف	abdomen	السبه الحاده	acute toxicity
الأورلى البطنى	abdominal aorta	الكيف	adaptability
العظام	ablactation	ادمان	addiction
الجس الحى العثوه	abnormal living embryo	اصافى	additive
مكشوط	abraded	عمل اصافى	additive action
سحج - كشط	abrasion	ورم عدى	adenoma
خراج	abscess	التهاب العدة اللعبه	adenitis
مانع تكوى العراج	abscission inhibitor	الماق - التام	adherence
سحج - كشط	abrasion	ماده لاصقه	adhesive agent
الامتصاص	absorption	الالساى	adhesion
الحرام الماص	absorption band	سبح دهى	adipose tissue
العمل الامتصاصى	absorptive action	التهاب السحج الشحى	adipositas cordis
وفره	abundance	ماده اصاميه	adjuvant
العمل الابادى صد	acaricidal action	ارتجال - بطرية	ad libitum
الاكاروسات	acaricide	قشره الكلبة	adrenal cortex
مبيد اكاروسى (علم)	acceleration of maturation	مدة فوق الكلبة	adrenal gland
اراع الصح	acceptable daily intake (ADI)	بالغ	adult
الحد اليوى المسموح بساولة	acceptable daily intake for man (ADI)	مشوش - رائف	adulteration
الحد اليوى المسموح	accessory cause	سويه	acration
للاسان بساولة	accidental residue	الطبق الحوى	aerial application
السب الثانوى	accuracy	هوانى	aerobic
المعلقات العرهيه	acetate donor	اروسول	aerosol
دعمه	acetamide	طريقة الانتشار فى الآجار	agar diffusion method
مانع الحلات	acidophile	طريقه التخفيف فى الآجار	agar dilution method
اصياميد	acidosis	الفصل الكهريس بنظم الآجار	agar gel electrophoresis
صب للحموية	acting point	الحيلا تسيه	age difference
الحامى (الحموية)	acting site	الاختلاف فى العمر	agglomerate
غظه البانير	actinomycetes	الكثل	aggregation
بومع التأثير	activated carbon	النجم	agony
الاكتيوميسيس	activated sludge	الم مرجح	A/G ratio albumin/globulin ratio
الكربون المنشط	activation	سنة الاكسوس للجلوسولس	agricultural chemicals
رواسب مشطه	active ingredient (a.i.)	الكماويات الزراعيه	agricultural chemicals of crop persistence
تنشط	actual pesticide residue	على المعامليل	agricultural chemicals of soil persistence
ماده ضاله	acute ingestion	الكماويات الزراعيه التانيه	agricultural chemicals of water pollution
المسقى الفلى من مغلفات	acute intoxication	فى التربة	
المبيد		الكماويات الزراعيه الملونه	
التسمم الحاد من طريق الدم		للماء	
التسمم الحاد			

الفاون المنظم للكيماويات الزراعية	Agricultural Chemicals Regulation for	زاوية التماس	angle of contact
وسيلة تنقية الكمامة الزراعية	agrotechnical control	زاوية السكون	angle of repose
نقطة الهواء	air elutriation	سحق في المصدر	angor in the breast
التدوير الهوائية -	air injection atomization	المجموعة الانيونية	anionic group
التجزئ بالحقن الهوائى	air injection spray	عدم تساوى محركات القلب	anishocoria
الرش البوي بالحقن الهوائى	airless atomization	مقد الشهية	anorexia
التدوير اللاهوائية -	airless spray	دورة الحياة السنوية	annual life cycle
التجزئ اللاهوائى	air pollution	التضاد	antagonism
تلوث الهواء	air quality standard	قرن الانبعاث	antenna
السوية القياسية للهواء	algicide	الانصال الامامى	anterior commissure
مبيد ضد الحطاب	allelopathy	مرض الجعرة الخبيثة	anthrax
الحرس المشابه (المقارن)	alimental canal	مضاد حيوى	antibiotic
القضاء العدائية	alimental canal	الجسم المضاد	antibody
القضاء البعوضة	alkali flame thermionic detector (AFTD)	مادة ماصة للتلصص	anticaking agent
كتاف الايونات الحرارى ذو اللهب	alkaline phosphatase	مادة ماصة للتشعج	anticonvulsive action
العوضاتير الفلوى	alkalosis	ترباى	antidote
التحلل الفلوى	allelopathy	مادة ماصة للتفتدة	antifeedant
المرض المشابه (المقارن)	allergic inflammation	الغائط المضاد للقطرات	antifungal activity
تأجع الحساسية	allergic reaction test	مولد المضاد	antigen
اختبار قياس الحساسية	allergic test	مادة مضادة لمطية التعتل	antimetabolite
المعالجة الايوبائية	allopathic treatment	مضاد للسم	antitoxin
التبدل	alteration	مادة ماصة للذبول	anti-wilting agent
الحويصلات الرئوية	alveoli pulmonis	التزج	anus
رابطة الاميد	amide linkage	الشريان الاورطى	aorta
كمية المتلفات	amount of residue	الكثافة السوية الظاهرة	apparent specific gravity
لورة الحلق	amygdala	شمية الى الطام	appetite
لا هوائى	anaerobic	التركز المستعدم	applicable concentration
مشتق - نظير - متشابه	analogue	المرض المستهدف	applicable disease
تقدير او تحليل الضرر	analysis of damage	الحفرة المستهدفة	applicable insect pest
استنقاء عام	anastomosis	الحقنة المصهدة	applicable weed
علم التشريح	anatomy	المطبق	application
غير سام	anatoxin	الطالبة عند فتحة دخول	application at paddy water inlet
فقر الدم	anemia	مياه غير الارز	inlet
عدم التعاون	anergy	الجرعة المستخدمة	application dosage
فقدان الحس	anesthesia	ارتفاع التطبيق	application height
يخدر	anesthetize	معدل الاستعمال	application rate
الورم الوعائى	angioma	سرعة التطبيق	application speed
		وقت التطبيق	application time
		مرض التطبيق	application width
		تقييم - تخمين	appraisal
		سعى نظري	appressorium
		مرض يشأ من نفس	beriberi
		فيتامين ب (البربرى)	berzoasi
		ترباى	berzoasi
		احتياز	berzoasi

حلقة عطرية	aromatic ring	بيكربونات	bicarbonate
تصلب الشرايين	arteriosclerosis	البيليرين	bile
شريان	artery	الميكروبيوس	bilirubin
الاستسقاء	ascites	مركب ذو شاطئ حيوي	bio-active compound
الطهارة	asepsis	اختبار التقييم الحيوي	bioassay
مظهر	aseptic rearing	الفحص الحيوي الكيميائي	biochemical examination
مظهر ضد التخثع	aseptic supuration	الاكسجين الحيوي الكيميائي	biochemical oxygen demand (BOD)
تقدير المخلفات	assay of residue	المطلوب	biodegradable chemical
داء الربو	asthma	المركب الكيميائي القاتل	biodegradation
الهرج - التخثع	ataxia	للاسهاب الحيوي	biological activity
التذرية (التزديد)	atomization	الانهيار الحيوي	biological assay method
وهي - ضعف	atony	النشاط الحيوي	biological breakdown
الصور	atrophy	طريقة التقييم الحيوي	biological concentration
الايروسي (مهاد المشع)	atropine	الهضم الحيوي	biological control
حداب	attractancy	التركيز الحيوي	biological control agent
مادة حاذبة	attractant	المكاشمة الحيوية	biological magnification
الفعل الحاذب	attracting action	وسيلة المكاشمة الحيوية	biological treatment
حاذبه	attractiveness	التكبير الحيوي	biosynthesis
تسم داسي	autointoxication	المعالجة الحيوية	biopsy
الوظيفة اللا ارادية للعضو	autonomic nervous system function	التخليق الحيوي	biotic pesticide
الفحص	autopsy	استئصال نسخ من الجسد	biotic potential
شرح الجثة	auxiliary substance	الحقن للفحص الجثري	biotype
مادة مساعده (اصاحه)		السيد الحيوي	birth rate
		الاقذار الحيوي	bladder
المخلفات العديمه	background residue	الطارار الأحيائي	bleeding
حل البكتريا	bacteriolyss	عدل الولادة	blending
محلول البكتريا	bacteriolytan	التناهي	blotch
طيهام البكتريا	bacteriophage	الادما - الريف	blood level
كبح نمو البكتريا دون قتلها	bacteriostatic action	الفرح - الدمع	blood urea nitrogen (BUN)
طريقة استخدام الطيوم	baiting method	بتره - لطفه	bloom accelerator
المعالجة الحرامه (الطاعه)	band treatment	مسوى الدم	bloom regulating agent
طريقه الحرام	banding method	سروحين بورا الدم	blotch
مامله الخلف	bark treatment	مسرع الزهار	body weight increase
الحليه العامديه	bassophil	ماده مسطه للارهار	boiling point
(من خلايا الدم المسماة)		بتره - لطفه	bone marrow
كلب صيد	beagle dog (hound)	زيادة وزن الجسم	borer
السلوك من التربه	behavior in soil	قطه الطليان	cat
انلوب السلوك (مودج)	behavior pattern	خاج الطغام	cata-bolin
		ثامب	cataract
مروج بورديو	Bordeaux mixture	قط	catarrhal
المستوى الأدنى	bottom level	الايض الهضمي	causative agent
مكاشمة خفافيش الاملاق (القاع)	bottom weed control	القد - اعتمام عدسة العين	cell fusion
علم محدود (محميط)	boundary science	برلة - آرة تنفسية	
احشاء	bowel	قابل مسبب	
بطء القلب	bradycardia	اندماج الخلية - اندماج خلوي	
المخ	brain		

ساق المخ	brain stem	ترشيح حلوى (ترشح)	cell infiltration
التفص الخشبي	branchial respiration	وطيعة عصبية مركزية	central nervous function
الحطيم	breakdown	الحبار المصبى المركزى	central nervous system
كسر الدوام	break of dormancy	الحج	cerebrum (cerebral)
المعاملة بالستر	broadcast treatment	حراج في المح	cerebral abscess
الالتهاب القصبي	bronchitis	المفصيح	cerebellum (cerebellar)
غصية القصبة الهوائية	bronchus	معى الرحم	cervix uteri
فأكل الافرع	brush killer	ورم طعوى	chalazion
الكثافة الظاهرة	bulk density	مرك نائل الشحنة	charge-transfer complex
بشرة	bulli	الكثافة الكيماوية	chemical control
استرجاع المنتج الثانوى	by-product recovery	الخلل الكيماوى	chemical decomposition
	C	الصر الكيماوى	chemical injury
المعراى الاور	caecum	الاسم الكيماوى	chemical name
الطبية البصرية	caesarean section	الحول الكيماوى أو	chemical or microbial
السحق	caking	الميكروبى	transformation
محل	calf	قواعد تنظيم خاصه بالمركب	chemical regulation
محس المعايير	calibration curve	الكيماوى	chemosterilant
وقت المعايير	calibration time	مقم كيماوى	chemotherapeutic index
الحساء (الكلس)	callus	دليل العلاج الكيماوى	chewing type
السرطان	cancer	السوق القارض	chlorinated hydrocarbon
كلبي - ناب	canine	ايدروكربوات كلورية	chlorine
قرع	canker	الكور	chlorine
مبيد كارباماتى	carbamate insecticide	الشحوب البصري (الاصفرار)	chlorosis
تفصل الكربوهيدرات	carbohydrate metabolism	الشباب المراه	cholecystitis
الكربنة - التخم	carbonization	ورم حصى فى الاذن الوسطى	cholesteatoma
معدن للسرطان - السرطنة	carcinogenicity	كوليستيرول	cholesterol
مواد معدنة للسرطان	carcinogens	ايريم الكوليس استير	cholinesterase
قلب	cardia	الورم الغضروفى	chondroma
عضلات القلب	cardiac muscle	المشيمة	chorion
عزى قلبى	cardinal symptom	مشى	choroid
آكلات اللحوم	carnivora	مفردة مشيمة	choroid plexus
مادة حاملة	carrier	نوع صلبى - نوع كروماتيدى	chromatid-type
غضروف	cartilage	شعور كروموسومى	chromosomal aberration
		نوع كروموسومى	chromosome-type
		سمع مزى	chronic intoxication
الحد الادنى للتعرض العزمى	chronic low level exposure	الاصماى	conglutination
النسم العزمى	chronic poisoning	كوبيدى	condium
السمية العزمية	chronic toxicity	الاتزان	conjugation
اهداب	cilia	رابط	conjunctive
حسم هدى	ciliary body	التهاب الملتهمة	conjunctivitis
خلل دورى	circulatory disturbance	اساك	constipation
التليف الكبدى	cirrhosis of the liver	الادماج	consolidation
نعميم - مصيف	classification	رواية التماس	contact angle
التنظيف - ازالة الشوائب	clean-up	التهاب الجلد الموصى	contact dermatitis
الاعراض العرضية التنحيفية	clinical symptom	مبيد حشائش موضعى	contact herbicide

دراسة وملاحظة أمراض العرض	clinical trial (study)	السيط المرضي	contact inhibition
رجفة - رعشة	clone	مبيد حشري ملامس	contact insecticide
سحقو شعير خش	coarse dust	السبه الوبعويه	contact toxicity
عامل الاختباريه	coefficient of selectivity	الثاوث	contamination
عامل اللزوجة	coefficient of viscosity	الانحار المسر	continuous cropping
شجرة حطاً مقروء	code misreading	الكافحه بالكيمياويات	control by chemicals
قوة الالتصاق	cohesive force	تأثير الكافحه	control effect
مرق بارد	cold perspiring	مكافحه الآفات الحشرية	control of diseases and insect pests
تأثير مصاحب	collateral effect	والمرضيه	conventional application
مكافحه مجمعه	collective control	الطبقي التقليدي	convulsive seizure
القولون	colon	سويه تشنجيه	cooperative control
غسويه	coma	الكافحه المعاويه	copulation
الحلط	combination	الجماع - السلفيح	cornea
الطبقي المشترك	combined application	قرصه العين	corneal ulcer
الاسم الشائع	common name	فرجه في قرصه العين	coronary artery
الفرد السحابي الشائع	common squirrel monkey	الثريان الناحي	coronary insufficiency
العابليه للحلط - التوافق	compatibility	قصور تاجي	coronary occlusion
طحي - مسم	complement	انسداد تاجي	coronary sclerosis
تفاعل التثبيت المكمل	complement fixation reaction	سلب تاجي	coronary vein
تعقيد	complication	وريد تاجي	corpus callosum
سماد بلدي	compost	الحسم الحاسي' في الح	corpuscle
استخدام الحركات	concentrate application	حسيمه - حليه حبه	corpus luteum
تركيز	concentration	الحسم الاصفر في الحسم	corrosion
حمل	conception	آكل	corrosive poison
عدل الحمل	conception rate	سم يحدث الأكل	cortex
العدد اليومي المشروط	conditional acceptable	الفتره - اللحاء	cough
المسحوق يتناول	daily intake	سعال	cramp
تكيف - تهبط	conditioning	حصى حاد - طمت	criterion (criteria)
احتقان	congestion	حيار	critical micelle concentra- tion
		التركيز الحرج للماده شبه العرويه	
الفترة الحرجه	critical period	ناتج الاسهبان	degradation product
مبيد ذو ثبات على المحاصيل	crop persistent pesticide	سار الاسهبان	degradative pathway
نظام الزراعة	cropping system	فاكط - برار	defects
عاطفه بننيه (بس النباتات)	crop space application	الفعل المتأخر	delayed action
المقاومه المشتركة	cross resistance	ماده مؤذيه - ماده خاره	deleterious substance
الحساسيه المشتركة	cross sensitivity	شطب - انشطب	deletion
الظاف - الفترة الخارجيه	cuffing	تحريز - توزيع	delivery
مقيد - مظل	cultivation type	الفرد - التميز	demarcation
نوع الزراعة	culture	اختبار احتمال الاستجابه	dependence liability test
الاسسبات	cuzative effect	الراسب - الماده المتعلقه	deposit
التأثير العلاحي	cuzative fungicide	توزيع الراسب	deposit distribution
مبيد فطري ملاحى	cuticle	كفاءه الاستفراغ للمرواسب	deposit efficiency
الجليد		الاستقرار	deposition
		عدل الترسب	deposit ratio

جلد حقيقي	cutis vera	توزيع الراسب	deposit spectrum
أرؤفاق البشرة	cyanosis	خفى - هوط	depression
طريقة الطبق الاسطوانى	cylinder-plate method	سحق - مادة ناعبة	derivative
المادة الحبيبية الاسطوانية	cylinder-type granule	سم الجلد	dermal toxicity
نوع من القردة	cynomolgus monkey	التهاب الجلد	dermatitis
مئانة (حوصلة)	cyst	ضعف الحساسية	desensitization
التهاب المثانة	cystitis	مادة محففة	desiccant
نوبة المثانة	cystoma	الأفراد	desorption
	D	تغش الجلد	desquamation
الاستهلاك اليومي للطعام	daily consumption of food	الحد الممكن للكتف منه	detectable limit
مرض الدبول	damping-off	عديم	determination
الحديد الميت	dead embryo	مقد السمية	detoxication
معدل الوفاء	death rate	طريقة إزاله النسم	detoxication method
فقد مجموعته الكروموسيل	decarboxylation	ملاح لإزالة النسم	detoxication therapy
القضاء الماظم من الرحم	decidua	الطروحة المرافدة	development velocity
نوبة سقوط عشاء الرحم	deciduoma	داء البول السكرى	diabetes mellitus
التحلل	decomposition	التشخيص	diagnosis
ناجح التحلل	decomposition product	عامله العمر المعطيه المائله	diagonal dibble treatment
مستند	defecation	الفصل العائلى	dialysis
أعراض نقص التغذية	deficiency symptom	الحجاب الحاجر	diaphragm
مسقط للأوراق	defoliant	الاسهال	diarrhea
مادة متخصصة لاسقاط الأوراق	defolator	الدماغ المتوسط	diencephalon
مشوه - مائه	deformity	نظام تغذية بحس	dietary feeding
احلال - فساد	degeneration	مستوى التغذية الخاصه	dietary level
اسهار	degradation	الانتشار	diffusion
محصن الاسهار والنبات	degradation and persistence curve	عامل الانتشار	diffusion coefficient
القناة الهضمية	digestive canal	سوية اللعاب	driveling
الجهاز الهضمى	digestive system	تناقص	dropping
مادة مخففة	diluent	داء الانسقاء	dropey
تخفيف	dilution	يقر بالآء	drown
معدل التخفيف	dilution ratio	الحساسية الناشئة	drug allergy
مضطرب - مزدوج	dimer	من الدواء	
طريقة الملح أو العسر	dipping method	قطع جلدى ناشئ من غاطس الدواء	drug eruption
تعليمات للاستخدام الآمن	direction for safe use of pesticide	جفاف الفم	dryness in mouth
ليديدات الافات	direction for use	نظام دو طول وحس مزدوج	dual wavelength system 2
تعليمات للاستخدام	disappearance curve	الحس الانسى عسر	duodenum
محصن الاحتما	discoloration	الأم الجافية	dura mater
معيير اللون	discriminating dosage	دوام مدة العرسى	duration of exposure
الجرعة المعيرة	disease control	مسحوق تعفير	dust
مكافحة المرض	disinfectant of stored fruit	العالية للتعفير	dustability
مطهر للتعار المحروبه	dispersibility	التغطية بمسحوق التعفير	dust coating
النسب - العرس	dispersing agent	مسحوق مخفف	dust diluent
ماده معرته	dispersion	معيير المسحوق	dust formulation
النسب	disposal	عملية التعفير	dusting
التخلص من الملعبات			

سديد	dissipation
عامل العكك	dissociation factor
توزيع	distribution
اضطرابات وظيفية	disturbances of function
دواء مدر للبول	diuretic
دوار - دوخة	dizziness
مقيم حيوى لسيادة الموب	dominant lethal assay
مانع	donator
حمول - ضعف النشاط	dormancy
كاسر الحمول	dormancy breaker
الرش أثناء الحمول (نوع النشاط)	dormant spray
الجرعة	dosage
مصحى علاقه الموب بالجرعة	dosage-mortality curve
مصحى الاسمية مع الجرعة	dosage-response curve
الجرعة	dose
الجرعة العلاجية	dosis curativa
الجرعة السامة	dosis toxica
معاملة المعارف (السحب)	drained application
تغطية التقاوى	dressing
الاستنار بالرياح	drift
خطر الاستنار بالرياح	drift hazard

نظام نقل الالكترونات	electron transport system
الهجرة الكهربائية	electrophoresis
ازالة	elimination
ازاحة - تحريك	elution
ترويق	elutriation
ايجاد في الوعاء الدموى	embolism
سدادة في وعاء دموى	embolus
مكافحة طارئة - مكافحة ضرورية	emergency control
حايض الانبعاث	emission standards
استفاح الرئة	emphysema
القابلية للاحتلاب	emulsibility
استحلاب	emulsification
مادة مستحلبة	emulsifier
مادة تساعد على الاحتلاب	emulsifying agent
مستحلب	emulsion
الدماغ الانتهاى	endbrain
التهاب الشفاه	endocarditis
الغدة الصماء	endocrine gland
التهاب بطانة الرحم	endometritis
بطانة الرحم	endometrium

الغرم	dwarf
كارت استبدال مغارات الرش	dye spray card (for ULV)
المطوب المتشابه من الصمغ	
سوء الهضم	dyspepsia
عسر البلع	dysphagia
عسر التنفس	dyspnea
	E
الموت المبكر	early death
البحر المبكر	early seeding
النظام البيئى	ecological system
مستوى الضرر الاممادى	economic injury level
النظام البيئى الشامل	ecosystem
خارجى - شتوى - انحذاب	ectasy
الأكزيما (مرض جلدى)	eczema
الاسفم	edema
عرض المحر المناسب (الفعال)	effective swath width
التأثير على الجيل التالي	effect on next generation
كفاءة الاسفاده من المحده	efficiency of food utilization
سحبه كهربيه	electric charge
صوره كهربيه لعمل القلب	electrocardiogram (ECG)
صوره كهربيه للدماغ	electro-encephalogram (EEG)
الكثاف السائد للالكروبات	electron capture detector (ECD)
المرى	esophagus
استرئز (انزيمات تحلل الاسترات)	
الجرعة المستنتجة	estimated dose
كمية الغذاء المقدرة للسان	estimated human intake
صمغ حليق	euchromatin
ذوات الواء الحقيقية	eukaryote
المطريات الحقيقية	eumycetes
تبخير	evaporation
اصلاح الاستعمال	excision repair
سبب الهياج	exciting cause
ميرزات الجسم (الفرق - البول ٠٠٠)	excreta
سم خارجى	exotoxin
حيوانات التجارب	experimental animal
انفجاري	explosiveness
استنزاف الدم	exsanguination
المصله الباسطة	extensor
المخلفات الخارجيه	external residue
الاعراض الخارجيه	external symptom
الاسفلاص	extraction

الغالبية لتكوين الرعاوى	foamability	مشيمة متندجة	fused placenta
رغوى	foamy		G
بؤرى	focal	صفراء - قرع حلقى	gall
ضباب	fogging	الحوصلة الصفراوية	gall bladder
الحافظة على المجموع	foliage application	خلية عمورية (عقدية)	ganglion cell
الخضرى	foliar application	المصرى (الموات)	gangrene
الحافظة على الأوراق	follicle	القنبل الحدى	gastric irrigation
حوصلة	Food and Agriculture Organization (FAO)	غسيل حدى	gastric lavage
منظمة الاغذية والزراعة	Food and Drug Administration (FDA)	السهاب الحدة	gastritis
ادارة الاغذية والادوية	food attractant	عد سوى	gastrointestinal
جاذب للنفذية	food chain	الملاج الحصى	gene therapy
السلسلة الغذائية	food consumption	الفل العام	general action
استهلاك الغذاء	food efficiency	السلوك العام	general behavior
كفاءة التعدية	food factor	الاساسيات العامة المحددة	general principles governing the use of food
عامل الغذاء	Food Hygiene Law	الغذاء	additives
القانونى الصحة الخاص بالطعام	food intake	الفضل العام	general symptom
الغذاء المتناول	genital organ	الضاظر العامة	general views
عضو تناسلى	germ-free animal	اختبار الجيل	generation test
حيوان خالى من الحراثم	germ-free rearing	استخدام ارضى	ground application
(لا جرثومة)	germ tube	مستن الحنو	growth curve
تربية عالية من الحراثم	germinating accelerator	مثبط نمو سوية الزهرة	growth inhibition of flower stalk
(لا جرثومية)	germinating inhibitor	مثبط للنمو	growth inhibitor
أنوبة ابات حرثومة	germination	موغر للنمو	growth retardant
سرع للايات	gestation period	حد الضمان	guarantee limit
مثبط للايات	gingivitis	الدليل	guideline
الايات	gizzard	غزير فينبا	guinea-pig
فترة الحمل	global ecosystem	التورم الصمى	gumma
التهاب اللثة	glomerulonephritis		H
القاصه	glomerulus	تحلل كرات الدم	haemolysis
النظام البيئى الشامل	glossitis	حديث الدم (هيموسيدرين)	haemostatin
التهاب الكبيبات	glucose	نصف فترة الحياة	half-life interval
كسنة	glume	نصف فترة القيمة	half-value period
التهاب اللسان	glutamic oxalacetic transaminase (GOT)	الهيمستر	hamster
حلوكور	glutamic pyruvic transaminase (GPT)	(حيوان من القوارص)	hardness
المصافه - القايه	glycogen	الصلايه	hatchability
حلوتاميك او كسالو امينيك	good agricultural practice	العفى	haustorium
ترانس اميسر	good agricultural use	معى السبابات الطفليه	have a rash
حلوتاميك بيروفيك نراس	gramineae	عمده طمح حلقى مؤقف	headache
اميشير	granulating	صداع	heading date
جليكوجين		تاريخ سنوائى	healing
تدريج زراعى جيد		(تاريخ لا حصى)	heart
استخدام زراعى جيد		التنام - احبال	heartburn
نحليان - عشى		قلب	
يحبس		الذخ - حرقه فى قم الحده	

استقاء الصدر	hydrothorax	ابتلاع	ingestion
الهيدروكسلة	hydroxylation	اشفاق - شفق	inhalation
مجموعة الايدروكسيل	hydroxy group	السمية من طريق الاستنشاق	inhalation toxicity
تنبع - احتقان	hyperemia	تنشيط	inhibition
فرط الحساسية	hyperergy	تنشيط خروج البراعم	inhibition of auxiliary bud sprouting
فرط التكون	hyperplasia	الحساسية	inhibition of electron transfer
فرط الحساسية	hypersensitiveness	تنشيط انتقال الالكترونات	initial body weight
فرط التوتر	hypertention	وزن الجسم الابتدائي	initiation factor
فرط النمو - تضخم	hypertrophy	عامل البداية	injection
ضعف التعاقب	hypoergy	حقن	injection method
ضعف النشاط	hypofunction	طريقة الحقن	injection rate
حالة نقص سكر الدم	hypoglycemic state	معدل الحقن	inoculation
الحساسية	hypophysis	تلقيح - تطعيم	
انخفاض ضغط الدم	hypotension		
عديم الأذى	innocuous	محببات غير منتظمة	irregular-type granule
مبيد غير معوي	inorganic pesticide	الري	irrigation
الفعل الابادي ضد الحشرات	insecticidal action	سرعة الانتاره للجلد	irritability to skin
النشاط الابادي ضد الحشرات	insecticidal activity	قابل للنسبه (الانتارة)	irritable
مبيد حشري	insecticide	فاقد دوية - احتباسية	ischemia
مكافحة آفة حشرية	insect pest control	عزل	isolation
انتقال بالحشرات	insect transmission	متشابه	isomer
تناول غير مؤثر	insignificant intake	التشابه	isomerization
في موضعه	in situ	الانزيمات المتشابهة	isozyme
انسولين	insulin	بروخ	isthmus
جلد سليم	intact skin	حربان	itchy
مكافحة متكاملة للآفات	integrated control (of pest)	التهاب (مرض)	-itis
اختيارية بين الاحساس	inter-genera selectivity		J
جلد - غشا	integument	يرقان	jaundice
الجلد	integumentum commune	الحصى الماعثم	jejunum
ناح تمثيل وسيط	intermediate metabolite	مفصل	joint
مقاومة وسيطة	intermediate resistance	الفصل المشترك	joint section
بقايا داخلية	internal residue		K
مادة قياسه داخلية	internal standard	كيراتين - مادة قرنيه	keratin
اعراض داخلية	internal symptom	التهاب القرنيه	keratitis
حصو زراعي دولي	international plant quarantine	حصو كيتوس	ketone body
خلالي	interstitial	اسم النوع	kind name
كائنات الحصى الباتية	intestinal flora	كلية	kidney
حصى	intestine	تلف الكلية	kidney damage
اسقام	intoxication	جهاز تبخير لتركيز	Kuderna-danish evaporative concentrator
داخل المحمحم	miracranial	المسحلمام	
حقن في العضل	intramuscular injection	الحدب	kyphosis
حقن في الوريد	intravenous injection		L
عامل داخلي	intrinsic factor	متطلبات البطامة	labeling requirement
		احتثار بعلى	laboratory test
		تنفس صاعى	labored respiration

اغلاب	inversion	الغدة الدرقية	lacrimal gland
لا مفاري	invertebrate	مدح	lacrimation
خارج الانسجة الحية	in vitro	بحيره صعله	lagoon
(من الانابيه)		معيجه - رثيقه - شريحه	lamella
تقدير النشاط النسيجي	in vitro metabolic activation assay	البياض	landfill
خارج الجسم	in vivo	الحص الطيط	large intestine
في الجسم الحي	involution	سبيد صد اليرقاب	larvicide
انكاس	ion exchange	الحجره	larynx
تبادل ا يوس	ionophores	موب متأخر	late death
استفراد ا يوس	iris	رواحه متأخره	late seedling
الحدقة - القرعحه	irradiation		
نشفح			
الصره الصا حره	latent period	البرج - (الحناء العود	lordosis
تسمم متأخر	latent poisoning	العقري للآمام)	
لاكتيك ديهيدروجينيز	LDH = lactic dehydrogenase	الرتى بالحجم الطليل	low volume application
	leaching	قطبي	lumbar
التسرب - الترشيح	leakage	مدي	lumpiness
التسرب	leiomyoma	رثه	lung
ورم غطلي	lesion	خلية الجسم الاصفر	lutein cell
صرر	lethal concentration	خروج البويضة من الغلاف	luteinization
تركيز قاتل	lethal dosage	ورم وماني ليفاوي	lymphangioma
جرعة قاتله	lethal dose 50 (LD ₅₀)	عقدو ليفاويه	lymphnode
الحرمة الصفيه القاتله	lethal synthesis	خلية ليفاويه	lymphocyte
(ج ق ٥٠)		تفاعل اسحلالى	lytic reaction
مخلق مصمت	leptospirosis		
داء الملوسية الحبيقة	leucocyte	نطح - تعطس	maceration
الكريه البيضاء	leukemia	زيت ماكيباب	machine oil
لوكيميا - ابيضاض الدم	leukopenia	ملاحظات عمية	macroscopic observation
نقص كريات الدم البيضاء	life cycle	المصب الرئيسي	main effect
دورة الحياه	life-span toxicity study	التأثير الرئيسي	main stem
دراسة الحمية مدى الحياه	lifetime toxicity study	الساى الرئيسية	male
دراسة السمية خلال فترة الحياه		ذكر	malformation
	ligament	نموه	malignancy
الرباط الاضافى	lime sulfur	ورم حبيب	mammal
الخبزو الكبريت	limit of detectability	ندس	mammary gland
حد القياس	limit of detection	عده نديبه	masking
حد الكشف	limit of sensitivity	محتجب - احتجاب	mass transfer
حد الحساسيه	linkage	اسقال الكتله	maximal dose
ارباط	lipid tissue	الحرمة الفصوى	maximum allowable concentration (MAC)
سبح دهنى	lipoma	اقصى تركيز مسموح به	maximum no-effect level (MNL)
ورم دهنى	lipophilic property	اقصى مستوى عدم الاثر	maximum safety level
صفات الحب للدهون	liquid formulation	اقصى حد امان	maximum tolerated dose
منحفر سائل	liquid medium	اقصى حرمة يمكن تحملها	mean corpuscular
وسط سائل	litter size	متوسط كريات الهيموجلويسى	
حجم البطن	liver		
كبد			

تليف الكبد	liver cirrhosis
شاحبة (مزرق اللون)	local action
العسل الوضعي	local irritation test
اختبار البهاج الوضعي	local views
مأظر محلي	logarithmic phase
طور لوجاريتمي	longitudinal coverage
تغطية طولية	long-term toxicity test
سمية طويلة الأمد	median lethal dose (LD ₅₀)
الحرمة الفاتلة المصفية	median tolerance limit
(ج ق ٥٠)	medial tolerated limit (TLM)
نصف الحد المسموح به	mediastinum
نصف الحد الممكن تحمله	medicine
المصف	medulla
دواء (علم الطب)	medulla oblongata
النخاع (اللب)	medulla spinalis
النخاع المستطيل	medura
النخاع الشوكي	medura oblongata
النخاع	melanoma
النخاع المستطيل	melting point
ورم قنابيض	membrane damage
ورم قنابيض	mesenchyme
نقطة الانصهار	mesentery
تحطم الغشاء	mesoderm
المسحج الأوسط	metabolic antagonist
المصارف	metabolic product
الطبقة المتوسطة	metabolism
مضاد أبيض	metabolite
نتاج أبيض (بانتج تشيلي)	metachromasia
المنتحل (الابيض)	metamyelocyte
نتاج تشيلي	metaplasia
تبدل التلوين الاصطناعي	metastasis
ما وراء الحلية السحابية	meteorism
التبدل الكامل (التسج)	methanogenic bacterium
اينيات	method of multiplying the peak height by the half-wide
تطيل البطن	methylation
بكتريا مولدة الميثان	microelle
طريقة ضرب ارتفاع قمة المتحنس في نصف العرض	microbe
	microbial control
المعالجة بالنيثيل	microbial decomposition
تصمات جرثوبية (ميسيل)	microbial insecticide
ميكروب - حركيوم	
المكافحه الميكروبية	
الاحلال الميكروبي	
مبيد حشري ميكروبي	

متوسط حجم الكريات	hemoglobin (MCH)
	mean corpuscular volume (MCV)
متوسط القطر	mean diameter
نصف الوقت اللازم لحدوث الصرع	median knock-down time KT ₅₀
نصف التركيز القاتل (ب ق ٥٠)	median lethal concentration (LC ₅₀)
الدماغ المتوسط	midbrain
الضلع الأوسط	midrib
حالة معتدلة (غير حادة)	mild case
البهجة الدنيا	minimal medium
أقل فترة في نهاية التطبيق الحقلي حتى الحصاد أو التدفئة	minimum days from last application to harvest or feeding
أقل كمية يمكن تقديرها	minimum detectable amount
أقل تركيز يحدث تثبيط	minimum inhibitory concentration (MIC)
أقل جرعة مميتة	minimum lethal dose
أقل مستوى سام	minimum toxic level
اقسام مصنف	mitosis
يغطي في الشفرة	miscoding
رش على صورة رذاذ	mist spray
رش الرذاذ	mist spraying
الغسل ضد الاكاروسات	miticidal action
مبيد اكاروس	miticide
ميتوكوندريا (الحبيبات الخيطية)	mitochondria
مدوى مختلطة	mixed infection
خلط	mixing
مخلوط	mixture
مخلوط المبيد مع السماد	mixture of pesticide and fertilizers
طريقة أو كيفية العمل	mode of action
حالة متوسطة	moderate case
حجرة رطبة	moist chamber
محتوى الرطوبة	moisture content
الوزن الجزيئي	molecular weight
تحذير - ارشاد - تنبيه	monitoring
فرد	monkey
كربية - وحدة البواء	monocyte
مررعه وحيدة الخواص	monosporous culture
المسح	monstrosity
محترق (شرف على العود)	moribund
موت	mortality

مبيد آفات ميكروبي	microbial pesticide	حرك	motility
كشاف كهربي دقيق	microcalorimetric detector	شلل حركي	motoric paralysis
الإرصاد الدقيقة	micro-metrology	فار	mouse
فحص ميكروسكوبي	microscopic examination	التحرك في التربة	movement in soil
ميكروسوم	microsome	المشام الخاطئي (الطبقة المحاطية)	=====
		النشاء المحاطي	mucous membrane
المهاد	mulching	- بخور تعلقي (ملاحظة)	nacht befund (N.B.)
مقاومة متعددة	multiple resistance	- تسعة اعشار الاستهلاك	ninth decile of consumption
عضلة	muscle		no effect level
ليف عضلي	muscle fibre	المستوى عديم الأثر	no ill-effect level
التبدل الخلقي - طفرى	mutagenesis	المستوى عديم التأثير	noma
سبب التحول الخلقي	mutagenic	التهاب الفم المعفري	non-biological degradation
التحولية - التبدلية	mutagenicity	اسهارة غير حيوي	non effect level
مرات التحول	mutation frequency	مستوى عديم التأثير	normal value
الفصن الخاص بالفطر	mycelium	القيمة العادية	noxious gass
الميكوبلازما	mycoplasma	عاز شار بالصحة	nucleophilic reaction
انواع الجدقة	mydriasis	تفاعل محبب للخواة	nuisance threshold
الدبوة القلبية	myocardial infarction	حد الارهاق	numb lips
عمله القلب	myocardium	فاقد الحس	nursery bed test
ورم عضلي النسيج	myoma	اغتبار المتثل	number of generation
التهاب عضلي	myositis	عدد الاحمال	nursing period
ورم محاطي	myxoma	فترة التثل - فترة الحماة	nursing rate
	■	معدل التثل (الحماة)	nutritional requirement
المجلس القومي للمصدلة	National Council of Pharmacy	المتطلبات الدوائية	nystagmus
العدو الطبيعي	natural enemy	الاراء - تذبذب المقتل	O
المبيد الحشري الطبيعي	natural insecticide		objective sample
صيد آفات طبيعي	natural pesticide	المبة المستهدفة	obligate parasite
صيانة الطبيعة	nature conservation	طفل اجباري	occult blood
عشاي - دوار	=====	دم مستر	occupational poisoning
النكسر - موت موضعي	necrosis	تسمم مهي	official testing methods for agricultural chemicals
تشرح الحنة بعد الواة	necropsy = autopsy	طرق الاحشارات الرسمية	off-flavor
نتيجة تشريح الحنة	necropsy finding	للكبماويات الزراعية	oil drooping method
الارتباط السالب للمقاومة	negatively correlated cross-resistance	غير مقبول الطعم	oil solution
المشتركة	negligible intake	طريقة شفاط الزيت	onset of disease
التعاطي غير المؤثر	nematicidal action	محلول ريتي	optic nerve
الفعل المهادوي	nematocide	بداءة المرض	optic vesicle
صيد مياتودا	neoplasm	عصب بعري	oral administration
ورم	nephritis	حويصلة بعرية	oral toxicity
التهاب الكلية	nephrosis	المحاطة عن طريق الدم	ordinary substance
الفرور (د+ كلى)	nervous system	السمية عن طريق الدم	organ affinity
جهاز عصبي	neuroblastoma	مادة عادية	organ-body weight ratio
الورم العصبي	neuromuscular poison	الواق المعوي	
سم عصبي		النسبة بين وزن المعو	
		والعصم	

وكس الاعصاب	neurotoxin
حلبه متعادل	neutrocyte
كرية بيضاء مصبوعة بالاصباغ	neutrophil
المتعادل	
التهاب قطع العظم	osteomyelitis
فتحة - نفرة	ostiole
الفتحة	ostium
انفجار (اصابة شديدة)	outbreak
مبيض	ovary
تطبيق شامل	overall application
حاملة شاملة	overall treatment
الغسل السام ضد البعوض	ovicidal action
مبيد ضد البعوض	ovicide
وضع البيض	oviposition
الأكسدة	oxidation
مادة مؤكسدة	oxidant
الطبقة الأوزونية	ozonosphere
	P
دهان - طلاء	painting
خفقان القلب بسرعة	palpitation
شلل الاعصاب	palsy of nerves
بكرياس	
التهاب البنكرياس	pancreatitis
الفصل الكروماتوجرافي	paper chromatography
الورق	
شلل	paralysis
فرط الافراز	parasecretion
دور متطفل	parasitic wasp
الجهاز العصبي	parasympathetic nervous system
الباراسيتاوي	
البرنشية - النسيج الحشوي	parenchyma
مركب اساسي	parent compound
تنشيط الحس	paresthesia
حجم الجسم	particle size
توزيع بحجوم الجسيمات	particle size distribution
مادة متميزة عن الدقائق	particulate matter
معدل الولادة	parturition rate
تفاعل ب ا س	PAS reaction
مصبون (مبيضة)	paste
الظواهر المرضية	pathological finding
فسيولوجيا الارماي	pathological physiology
عمر البدن	pelage
الحوض	pelvis
عادية	penetration
حول المضروف	perichondrium

احبار عموى	organotrophy
وزن العضو	organ weight
عظم	os
مخافة (ورم عظمي)	osteoma
مثان ابيض حمض	periodic acid methenamine (PAM)
السيروا يوديك	periodicity
دورية	period of half decay
نصف فترة العاقد	period of prohibited use
فترة منع الاستخدام	periosteum
غشاء يكو العظام	peripheral nervous system
الجهاز العصبي الطرفي	peritoneal cavity
التجويف البريتوني	peritoneum
البريتون	peritonitis
التهاب البريتون	permissible level
الحد المسموح به	pernicious
خبيث - مصيت	per se
بداته - جوهرها	per os (p.o.)
من طريق الفم	persistence in crop
الثبات داخل السبات	persistent toxicity
السمية الدائمة	pest control
مكافحة الآفات	pesticide for soil treatment
مبيد آفات لمعالجة التربة	pesticide for submerged application
مبيد آفات لمعاملات الأرض	pesticide pollution
المعمورة بالماء	pesticide poisoning
التلوث بالمبيدات	pesticide poisoning
التسمم بالمبيدات	pesticide residue
مخلفات المبيدات	pesticide residue analysis
تحليل مخلفات المبيد	petroleum oil
زيت بترول	phagocytosis
ابتلاع - بلعمة	pharmacological action
العمل الدوائي	pharmacological antagonist
تصاد دوائي	pharynx
البلعوم	phenobarbital
الفينوباربیتال	phenol/biphenyl excretion (PSP)
اغراج البصيل ملفونافثاليس	pheromone
جاذب جنس (الفورمون)	photoactivation
تنشيط ضوئي	photoalteration
تعديل ضوئي	photochemistry
الكيمياء الضوئية	photodecomposition
اتحلال ضوئي	photoisomerization
تشابه ضوئي	photolysis
اتحلال بالضوء	photonucleophilic displacement
اتحلال ضوئي محب للنواة	

اعتزال موشى	photoresduction	• بوليكنسين	phosphorylation system
تخليق أو بناء موشى	photosynthesis	(متعدد التطفل)	polyamy
مادة خبطة لسيولوجيا	physiological active substance	جسر (الخبث)	portal vein
المكسين نباتى - مادة مهيكة للبكتريا	phytoalexin	فريد بايى	potassium efflux
الأم الحنون	pie master	تدفق البوتاسيوم	potentiated toxicity
تخضب - تصبغ	pigmentation	سمية كاسنة	potentiation
استصاب الشعر	piloerection	تقوية الفعل السام	pot test
مخلوط راتنجيات الصنوبر	pine resin mixture	اختبار الأصمى	poultry
نخامى	pituitary	الداجنة - الفراخ	practical residue limit
المشيمة	placenta	حد المخلفات المعلى	preanalysis/clean-up
تنطبق تحت النبات	plant foot application	التطهير من الشوائب قبل التحليل	precision
سطح نمو نباتى	plant growth regulator	بالع الدقة	preclinical experiment
وقاية نبات	plant protection	تجربة تجرى قبل إعطاء العلاج الطبى	precursor
مرفد النبات	plant husbandry	مابقة - البشير	predisposition
قانون وقاية النبات	Plant Protection Law	تأهب - استعداد	pre-(post-) emergence application
حجر زراعى	plant quarantine	عامة قبل أو بعد الاسبات	pregnancy rate
البلازما	plasma	معدل الحمل (الحمل)	pregnancy term
جلطة البلازما	plasma clot	نوع الحمل	pregnancy term
بلازمويد	plasmid	حامل - حبل	pregnant
احلال البلازما	plasmolysis	العامة قبل أو بعد الحصاد	pre-(post-) harvest application
صمغة (من الدم)	platelet	فترة ما قبل الحصاد	preharvest interval
مشاء البلورا	pleura	استخدام ما قبل الحصاد	preharvest use
التهاب البلورا	pleurisy	الفقد قبل الزراعة (العرس)	preimplantation loss
تنبه	plica	دقة غير كاملة	premature beat
التهاب الرئة	pneumonia	طريقة قبل الولادة	prenatal method
طفرة موضعية	point mutation	طريقة المعاملة قبل أو بعد العرس	pre-(post-) planting application
سم	poison	بادة حافظة	preservative
طعم سام	poison bait	المعاملة قبل أو بعد الحذر	pre-(post-) sowing application
صندوق الطعم السام	poison bait box	مبد حشائش عمل أو بعد التثنت	pre-(post-) transplanting herbicide
طريقه الطعم السام	poison bait method	تأثير وقاتل	preventive effect
تشخيص التسمم	poisoning diagnosis	المعالجة الوقائية	preventive application
التسمم من الكيماويات الزراعية	poisoning from agricultural chemicals	سبب فطرى وقاتل	preventive fungicide
ميكاسميك التسمم	poisoning mechanism	الكفاءه الوقائية	preventive value
طعم سام	poisonous bait	اسحات أولى	primary emission
مادة سميكة	poisonous substance	سدمه أوليه	primary shock
تلوث	pollution	تأثير أولى	primer effect
تكافحه التلوث	pollution control	طفح جلدى	rash
مبيد آفات لا يحدث تلوث	pollution free pesticide	مار	III
البلمرة (بمعاف الاصل)	polymerization		
العمل الاساسى	principal action		
حد الاياى المحتمل عن	probable safe intake for		

طريق تناول مع الطعام	man (PSI)	ثابت المعدل	rate constant
تحليل الاحتمالات الاحصائي	probit analysis	امادة الاتحاد	recombination
التهاب المستقيم	proctitis	امادة الاتحاد بهدف الصحيح	recombination repair
تشم (تكاثر)	proliferation	توصيات مكافحة الآفات	recommendation for pest control
الفعل طويل الازر	prolonged action	التركيز الموصى به	recommended concentration
البروسير	prorase	اختبار ركن	Rec's assay
ماز دافع في الايروسولات	propellant	استرجاع	recovery
التوقيت المناسب للتطبيق	proper timing for application	المستقيم	rectum
غدة البروستاتا	prostate	عودة (تكرار)	recurrence
مبيد فطري وقائي	protective fungicide	كرية دموية حمراء	red blood cell (RBC)
القيمة الوقائية	protective value	طريقته الفيلم المختزل	reduced film method
سم بروتوبلازمي	protoplasmic poison	عمل امكاسي	reflex
القياسية المؤقتة	provisional standard	احمرار	redness
مادة ذات احتمال تأثير سرطاني	proximate carcinogen	نسخيل	registration
شكاوى عامه	public complaints	شعرات السطيم	regulation codes
لب	pulp	جس سظم	regulator gene
سعي	puls	امادة الحقن	reunjection
اسان العين	pupal	امادة العزل	resolution
نقاؤه	purity	ماده شبيهه	related substance
متفجع	purulent	عامل الاوراج	releasing factor
قيح (مديد)	pus	علاج (دواء)	remedy
التهاب الكليه وحوصها	pyelonephritis	الفعل المعد	remote action
صفحة البواب	pylorus	قشره الكليه	renal cortex
	Q	انابيب ناعله كلويه	renal tubule
رأى الاقطار	quadrantal	ممايله متكرره	repeated application
الفعل السريع	quick action	طارده	repellency
	R	ماده طارده	repellent
السعال (الكلب)	rabies	الفعل الطارد	repellent action
ارب	rabbit	تكرار حدوث الظاهره حسب نفس الظروف	reproducibility
ماده ذات نشاط اشعاعي	radioactive material	فراشه التكاثر	reproduction study
مخلفات الاشعاع	radioactive wastes	النشاط الباقي للمخلفات	residual activity
النشاط الاشعاعي	radioactivity	العاملية الباقية للمخلفات	residual effectiveness
صوره واشعاعية ذاتية	radioautography	الطعم المتخلف	residual flavor
كاشف الآثار الاشعاعية	radiotracer	ناتج المخلفات	residual persistence
ظاهرة راي	Railly's phenomenon	صفات المخلفات	residual property
دراسة مدى التعدية	range-finding feeding study	سمه المخلفات	residual toxicity
الفعل السريع	rapid action	مخلفات	residue
		تحليل المخلفات	residue analysis
الجهاز التنفسي والقلب	respiratory and cardiovascular system	الصلبة	sclera
وماضي	respiratory system	(احدى طبقات العين)	scoliosis
الجهاز التنفسي	resistance	الجنف (الزور)	scorbutus
المقاومة		داء الحفر	

صف مقاوم	resistant variety
تأخير النضج	retardation of maturation
الوقت اللازم للظهور ثمة	retention time
محتوى المركب عند التحليل (وقت الاحتفاظ)	retina
الشبكة	retouching application
حاملة سمكة	reuse
إعادة استعمال	reverse osmosis
الاسموزية العكوسة	reversible
عكوس (مطلوب)	Rf value
قيمة معدل الانسياب	rhabdomyoma
ورم العضلة المصططعة	rhesus monkey
قرد هندي صغير الذيل	ribs
ملوع	ridge application
حاملة الحواف	right crop for right land
المحصول المناسب في الأرض الخاصة	ripening period
فترة النضج	RL ₅₀ =median residue-life- period
نصف فترة البقاء	rodent control
مكافحة الفوارض	rodentia
رتبة الفوارض	rodenticide
مبيد لمكافحة الفوارض	rooting accelerator
سرعة تكوين المحذور	rosin mixture
مخلوط الفلوروس	row treatment
معاملة العطوط	run-off
التساقط - الجريان	
	■
الاستخدام الزراعي الآمن	safety agricultural use
تقييم الأمان	safety evaluation
عامل الأمان	safety factor
حد الأمان	safety margin
الحددة اللعابية	salivary gland
الربالة (اللعاب)	salivation
الترمم	saprophytism
فقد عظمي	sarcotoma
ورم لحمي خبيث	sarcoma
حرب العاشية	scab
العظم الكتني	scapula
تصلب الانسجة	sclerons
ضوء ذو موجات قصيرة	shortwavelength light
تأثير حاسي	side-effect
بمعنى شبيه بحرف السين	sigmoid curve
اختلاف مصوى	significant difference
تغليف، الغضة	silver impregnation

نمى صامى (اختبارات للتمييز والمقارنة)	screening
الانبعاث الثانوى	secondary emission
إفراز	secretion
حد السمية الآمن	secure toxic level
رأس	sediment
تغطية البذور	seed coating
مطهر يعامل على البذور	seed disinfectant
تطهير التكاوى	seed disinfection
معاملة مراقد البذور	seed furrow treatment
موسم البذار	seeding time
طور البادرة	seedling stage
جر'	segment
الامتصاص الاختبارى	selective absorption
مبيد حشائش متخصص	selective herbicide
مبيد حشري متخصص	selective insecticide
سمية اختيارية (متخصصه)	selective toxicity
حساسية	sensitivity
استحساس	sensitization
حالة خطيره	serious case
معلنى الغوام	serous
مصل	serum
المخاط الكيمياوية الحيوية للمصل	serum biochemistry
الميكروليب المصل	serum electrolyte
بروتين المصل	serum protein
حالة تعهم	severe case
أقدار البواليع	sewage
مادة حادثة حسية	sex attractant
اختلاف الجنس	sex difference
فورمون جنسى	sex pheromone
(مادة جاذبة جنسية)	
عضو حسى	sexual organ
شكل	shape
تشكيل	shaping
عضو الصدمة	shock organ
حيوان ذو دورة حياة قصيرة	short life animal
قصر النفس	shortness of breath
اختبار السمية على البدى القصور	short-term toxicity test
مدخنى فراغى	space fumigant
تدخين فراغى	space fumigation
اختلاف الانواع	species difference
التأط المتخصص	specificity
مضاد متخصص	specific antagonist

مستحضر مادة صالحة مفردة	single active ingredient preparation	الكتامة الموعية	specific gravity
جموب	sinsuses	حيوان مخصوص خالى من الاراس	specific pathogen-free animal
مكان التأثير	site of action	مادة داب سمية متحصمة (مميزه)	specified poisonous substance
حجم	size	قياس الطيف	spectrometry
عضله هيكلية	skeletal muscle	الحصية	spermary
الهيكل العظمي	skeleton	الطحمة	spermatid
جلد	skin	الحطيه الجرثومية الذكريه	spermatogonium
هياج الجلد	skin irritation	حببية ذات نكل كروي	sphere-type granule
عمل بطيء	slow action	المصلة العاصره	sphuncier
السخن من الوجل	sludge disposal	الحمل الشوكي	spinal cord
الحق الأوسط	small intestine	الصعود العفري (نتو)	spine
صبا دحاس	smog	الطحال	spleen
ندخين	smoking	التهاب الطحال	splenitis
كيمابوات للندخين	smoking chemicals	ارتداد لحطى	spontaneous revertant
عمله ناعمة (مسا)	smooth muscle	احتثار اسات الحراشم	spore germination test
طريقة الفع	soaking method	توع (يتكاثر بالانقسام الجوى)	sporulation
تلوث التربة	soil contamination	بعه - لطخة	spot
مطهر للتربة	soil disinfectant	عامله موصمة	spot application
مدخ (مجر) للتربة	soil fumigant	رش	spray
الحق في التربة (الدبح)	soil incorporation	جدولة الرش	spray calendar
حقى التربة	soil injection	خریطه النواقي الحلطى بسى	spray compatibility chart
مقطعات في التربة	soil residue	محاليل الرش	spreader
مطم التربة	soil sterilant	مادة نأشره	spreader factor
معالجة التربة	soil treatment	عامل الانتثار	spreading property
اتمه الشمس	solar radiation	صفا الانتثار	sprouting accelerator
مستحضر صلب	solid formulation	مسرع لحروح الأنطأ	sprouting inhibitor
وسط صلب	solid medium	منشط لحروح الأنطأ	sputum
الدواب	solubility	صاق	stab cell
الذوابية	solubilization	خلية مطووه	stability
محلول	solution	ثبات	stabilizer
مذيب	solvent	ميت	stabilizing agent
الجهاز العصبي البديس	somatic nervous system	ماده مثبته	standard deviation
سبار (لقياس الارتغافات)	Sonde	الاحراف القياس	standard substance
هيا	soot	مادة صباية	starvation
حزمة صوتية	Soet band	تجوع (جوع)	stasis
		الركود الديوى او الحوى	susceptibility
		التعلق	susceptive period
		فترة التعريفى (الشك)	swatch width
		عرض حمرة الرش	swelling
		انتفاخ	swine
		حمرير	sympathetic trunk
		حدع سمشاوى	
الوسط الثابت	stationary phase		
القائمة (القوام)	stature		
طريقة البخار الصباي	steam fog method		
عقم	sterility		
عملية التعقيم	sterilization		
المصل التعقيمي	sterilizing action		

إعاقة تأثيرية (مراعية)	steric hindrance	حاملة عرسية	symptomatic treatment
القسط (عظم الصدر)	sternum	اتصال	synapse
مادة لاصقة	sticker	التزامن (ظهور أعراض عرسية في وقت واحد)	syndrome
كارت لاصق	sticky card	تشيط	synergism
تعددية تزداد للحقن	stifling feeling	مادة مشطه	synergist
ولادة حنين ميب	stillbirth	مبيد مضوي مفلق	synthetic organic pesticide
نسيجه (تخفيف)	stimulation	الفعل الحفاري	systemic action
معدة	stomach	التأثير الحفاري	systemic effect
سم مدي	stomach poison	مبيد مفرى حفاري	systemic fungicide
سلالة	strain	مبيد حفري حفاري	systemic insecticide
عملية الاستخلاص	stripping = extracting operation		T
السد (سحب عام)	stroma	قرص	tablet
السمية الاختيارية وملانها بالتركيب الكيميائي	structure-selective toxicity	هدف	target organ
مقصوع (قرص)	stunt	احتمار (تسويق)	taxis
سمية تحت حادة	sub-acute toxicity	صمى - صى	technical
سمية تحت مزمنة	sub-chronic toxicity	الحد اليومي المؤقت	temporary acceptable daily intake
حقن تحت الجلد	subcutaneous injection (s.c.)	المصوح بتناوله	temporary action
عينة شصية	subjective sample	الفعل المؤقت	temporary tolerance
تركيز غير مبيت	sublethal concentration	الحد المصوح بوجوده مؤقتا	tendon
طريقة المعاملة بالعمر	submerged application	دائرة (وتر المقرب)	tentative negligible daily intake
بدل	substituent	كمية التناول اليومي المبكى	teratogenic
مادة تفاعل	substrate	تحايلها	teratogenicity
تطبيق متتابع	successive application	مادة محدثة للتشوهات الخلقية	teratogenicity test
فترة الرضاعة	suckling period	ظاهرة التشوهات الخلقية (المسكية)	teratology
نويين فائى	superovulation	اختبار التشوهات الخلقية	terminal body weight
تنقيح	suppuration	علم المصوغ والتشوهات	terminal residue
فوق الكلوة	suprarenal	وزن الجسم النهائي	test of myelopoietic function
مادة ذات نشاط سطحي	surface active agent	كمية المصلقات النهائية	test organism
الجذب السطحي	surface tension	اعتبار وظيفة تكوين المخاع المعطى	test substance
فترة البقاء	survival time	كائن حي للاختبارات	testis
حيوان حي	surviving animal	مادة اختبار	the Hill reaction
الحساسية	susceptibility	الخصية	therapeutic
		تفاعل هيل الخاص بعملية البناء الضوئى	translocating herbicide
		ملاحي (دوائى)	translocation
تأثير ملاحي	therapeutic effect	مبيد حشائش ينتقل داخل النبات	transport
عاطلة (مداواة)	therapy	ينتقل	tremor
طريقة الفصل على رقائق	thin layer chromatography	ارتعاش (ارتعاف)	trimer
		مرتب (مسق)	
الكروماتوغرافى	(TLC)		
عدم انتظام عمل الحشرة	throat disorder		
حلية التحلل	thrombocyte		

تحلب	thrombosis
حلبه	thrombus
العدده المعتدلة العصاة (التبوسية)	thymus
درفى	thyroid
العدده الدرعية	thyroid gland
نطبق رضى	timely application
منحنى العلاقة بين الموت والوقت	time-mortality curve
رعاية الاسحه	tissue culture
التحمل	tolerance
تحمل محملات المبيدات	tolerance for pesticide residue
مستوى التحمل	tolerance level
تشنجات توثره وارتجاجه	tonic and clonic convul- sion
توسر	tonus
عطية سطحية	top dressing
عاطلة فيه (موصفه)	topical application
التعداد الكلى	total count
عداء كامل	total diet
دراسة التغذية الكائيه	total diet study
سم	toxicant
باللورات سامة	toxic crystal
جرعة سامة	toxic dose
مجموعة سامة	toxic group
السمية	toxicity
السمية على السمك	toxicity to fish
الصفات او الخصائص السامة	toxicological property
علم دراسة السموم	toxicology
اعراض السم	toxic symptom
سم (توكسين)	toxin
تكسيد (توكسين موهى)	toxoid
القصة البوائيه	trachea
سح	transcription
الانتقال العارض	transduction
تحول	transformation
رائل (عارف)	transient
سدادة مهليه	vaginal plug
الفترة الفايوسيه للتسجيل	valid period of registration
مصرامى	valva
العمل البخارى	vapor action
المصط البخارى	vapor pressure
حدوى الماء	varicella
الوعاء السائل	vas deferens

مركب في حالة ثلاثية الطاقة	triplet energy state compound
ثلاثى الأقطار	triradial
اصابع الجذع	trunk painting
درية (حديبه)	tubercle
ورم	tumor
اعشار تناول الطعام لمدة عامان متتاليان	two-year dietary admin- istration
	U
قرحة	ulcer
فرج	ulcus
قرحة ثاقبة	ulcerous perforation
الرش بالحجم المتناهي في المصر	ultra low volume spray
الأشعة فوق البنفسجية	ultraviolet light
المصب السباتي للسرطان	ultimate carcinogen
محلول متناهي في الصفر	ULV solution
عدم الوعى (الاعماق)	unconsciousness
مادة تفك الأرباط	uncoupler
نطبق متحاس	uniform application
مخلفات مرسية	unintentional residue
الافتراض الوجودى	unitary hypothesis
الموصية - العالمية	universality
خطوة منقطة	unsteady step
تاثير معاكس	untoward effect
عدم تجانس التطبيق	ununiformity of applica- tion
بوليمية الدم	uremia
ممرى البول	urethra
تحليل البول	urinalysis
المنانة البولية	urinary bladder
التهيار البولى	urinary system
مكون الصفراوى	urobilinogen
فترة السماح بالاستخدام	use-permitted period
الجرعة العادية	usual dose
الرحم	uterus
	V
تخوف (تكون فحواث)	vacuolation
مكافحة الحشائش	weed control
نظام تواحد واستشار الحشائش	weeding spectrum
قابل الحشائش	weed killer
معى طرى	wet rot
القالبية للبلل	wetability
مسحوق قابل للبلل	wettable powder
مادة مثله	wetting agent

ناقل	vector	كرية دموية بيضاء	white blood cell
جهاز عصبي لا ارادي	vegetative nervous system	المادة البيضاء	white matter
مسرّع للنبات	vegetation accelerator	صورة أشعة دالة لكل الجسم	whole body autoradiography
وريد	vein	الحياة البرية	wildlife
الوريد الأثحف	vena cava	يدل	will
رجفان بطئ ولبش	ventricular flutter and fibrillation	مرض بكتية الساحر على	witches broom
بطش	ventriculus	النباتات	World Health Organization (WHO)
فقارة	vertebra	منظمة الصحة العالمية	wryneck
دوار اذنى	vertigo	صفر العصى	X
حويصلة	vesicle	جسم اكس الناتج عن الإصابة الفيروسية	x-body
لزوجة	viscosity	الربوباجى (اكل الحشيش)	xylopagy
قشرة بحورية	visual cortex		Y
تناقل حموى	vital reaction		yellowing
النبرص	vitiligo	الاحمرار	Z
حشرة تلد ا حيا	viviparity insect	سمم الربوليم	zeolite softener
تطاير	volatility	صفر الأمان	zero tolerance
بطش (سحير)	volatilization	بوغ حيوانى	zoospore
نفث	vomiting		
طريقة التقطير	vomiting method		
	W		
حيوان من ذوات الدم الحار	warm-blood animal		
حمل فاسد	waste load		
معالجة الماء العايد	waste water treatment		
مبيد طوط للماء	water pollutant pesticide		
تلوث الماء	water pollution		
نوعية الماء	water quality		
معايير نوعية الماء	water quality criteria		
طارد للماء	water-repellency		
حاكم لتسرب الماء	water seal		
مسحوق قابل للذوبان فى الماء	water-soluble powder		
ضعف	weakness		
التحوية	weathering		

ترقیم دولی

ISBN 977 - 1475 - 27 - 4

رقم الإيداع
٧٦٠٨ / ٨٨

« كتب الدار العربية للنشر والتوزيع »

● في العلوم الزراعية والإنتاج الحيواني :

- الكائنات الدقيقة .. عملياً
- دليل الإنتاج التجاري للدجاج - جزء أول - جزء ثان ،
- عالم الميكروبات
- علم الحيوان - جزء أول - جزء ثان - جزء ثالث - جزء رابع ، هيكمان
- السيطرة على الآفات
- علم التربة والأراضي ، مبادئ وتطبيقات ،
- الاقتصاد الزراعي ، المبادئ والسياسة الزراعية ،
- النباتات العطرية ومستحاثاتها الزراعية والدوائية
- أساسيات علم الوراثة
- الاتجاهات الحديثة في المبيدات ومكافحة الحشرات
- (جزء أول - جزء ثان)
- التغذية العلمية والتطبيقية
- للدجاج - الطيور بأنواعها - الأرانب - الأسماك ،
- أساسيات إنتاج الحفص ، وتكنولوجيا الزراعات
- المكشوفة والمحمية ، الصوبات ،
- التدريبات الوراثة العملية - مبادئ علم الوراثة
- مقدمة في نباتات الزينة
- محاصيل الحفص
- حيوانات المزرعة
- علم البساتين
- أساسيات أمراض النبات
- الحشرات ، التركيب والوظيفة ،
- (جزء أول - جزء ثان)
- بساتين الفاكهة المستديمة الحفصة - بساتين الفاكهة المسافطة الأوراق ، ولين ثنائيات
- إنتاج اللبن واللحم من نراعي
- مقدمة في علم تقسيم النبات
- التحليل الطيفي للأنظمة الكيميائية والبيوكيميائية
- مقدمة في علم المحاصيل ، أساسيات الانتاج ،

● سلسلة العلم والممارسة في المحاصيل الزراعية :

- الطماطم - البطاطس - البصل والثوم - القرعيات -
- تكنولوجيا الزراعات المحمية ، الصوبات ، - الحفص الدفيئة .
- كروم العنب وطرق إنتاجها

● في العلوم الحسوية والأغذية :

- الغذاء بين المرض ولثوث البيئة .
- الطريق إلى الغذاء الصحي .
- أسس صحة علمية تطبيقية ،
- أساسيات علوم الأغذية والتصنيع الغذائي .
- المواد الحافظة للأغذية .
- التغذية الصحية للإنسان .
- أسس علوم الأغذية
- الأطعمة ودورها في التغذية والمداول الغذائية

- هارى سيل
- مالك بورت
- روجر ستانير
- هيكمان
- روبرت ل. ميتكاف
- هوزيلير
- كريستوفر ريتسون
- الشحات نصر أبو زيد
- سيد حسين ، فحى عبد التواب
- محمد عبد الحميد ، زيدان عبد الحميد
- أسامة الحسينى ، صلاح أبو العلا
- أحمد عبد المنعم حسن
- إلدون جاردنر
- روى لارسون
- طومسون
- جون هاموند
- جانك
- دانيال روبرتس
- تشايان
- وليم ثنائيات
- ويلكنسون
- قاسم فؤاد السحار
- عبد المنعم محمد الأعسر
- عبد العظيم أحمد عبد الجواد وآخرون
- أحمد عبد المنعم حسن
- هيل سوريال وآخرون
- أحمد عبد المنعم عسكر ، محمد صحت
- مصطفى عبد الرزاق نوفل
- محمد علي جيفى وآخرون
- إيرش لوك
- موترام
- جون بيكرسون
- مصطفى كمال مصطفى